

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS SUSTENTABLE DE ZEOLITAS PARA LA OBTENCIÓN
CATALÍTICA DE PRODUCTOS DE ALTO VALOR A PARTIR DE 5-HMF**

POR

I.Q. NATHALIA RAMÍREZ BOCANEGRA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS
SUSTENTABLES**

DICIEMBRE, 2018

**SÍNTESIS SUSTENTABLE DE ZEOLITAS PARA LA OBTENCIÓN
CATALÍTICA DE PRODUCTOS DE ALTO VALOR A PARTIR DE 5-HMF**

Revisión de la tesis:

Dr. David Alejandro de Haro del Río
Asesor de la tesis

Dr. Javier Rivera de la Rosa

Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz

Dra. Erika Iveth Cedillo González

**SÍNTESIS SUSTENTABLE DE ZEOLITAS PARA LA OBTENCIÓN
CATALÍTICA DE PRODUCTOS DE ALTO VALOR A PARTIR DE 5-HMF**

Aprobación de la tesis:

Dr. David Alejandro de Haro del Río
Presidente

Dr. Javier Rivera de la Rosa
Secretario (a)

Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz
Vocal

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Jefe de la División de Estudios de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por el valioso apoyo económico para la realización de mis estudios bajo el número de becario 619679 y el proyecto 2-106941-PST-17/176.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y la Facultad de Ciencias Químicas, por brindarme la oportunidad de crecimiento personal y profesional.

A mi Asesor de tesis, el Dr. David de Haro, por todo el apoyo y la paciencia a lo largo del desarrollo de este proyecto y por todas sus enseñanzas.

Al Dr. Javier Rivera, el Dr. Carlos Lucio y la Dra. Erika Cedillo, por sus valiosos consejos y guía durante el desarrollo de este proyecto como mi comité tutorial.

A mis compañeros de Generación Jair, Alan, Rosalinda, Laura, Abimael, y Abraham, por acogerme y brindarme su amistad, siendo extranjera me sentí como una mexicana más.

A la Universidad de Durham, al Dr. Pablo cubillas y al Dr. Chris Greenwell, por la oportunidad que me brindaron de realizar una estancia académica, donde no solo tuve la oportunidad de complementar los resultados de mi tesis sino que también de vivir una de las mejores experiencias de mi vida.

A mis buenos amigos y consejeros, Jose, Héctor, Diego y Johana, por todo el apoyo que me brindaron, fueron mi segunda familia durante toda esta aventura.

A mis padres Dora y Fernando, por todo su cariño y apoyo incondicional desde la distancia, por estar pendientes de mí en todo momento y procurar mi bienestar.

A México, por brindarme la maravillosa oportunidad que me brindó, por las personas que conocí y por los grandes recuerdos de atesoraré.

¡A todos, Muchas gracias!

TABLA DE CONTENIDO

	Página
AGRADECIMIENTOS.....	IV
TABLA DE CONTENIDO	V
LISTA DE TABLAS	IX
LISTA DE FIGURAS	X
RESUMEN.....	XIV
CAPITULO I.....	1
1.1 Introducción.....	1
CAPÍTULO II.....	6
2.1 Antecedentes	6
2.1.1 Biomasa lignocelulósica	7
2.1.2 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF)	9
2.1.2.1 Reacciones con 5-HMF como reactivo	11
2.1.3 Zeolitas	15
2.1.4 Métodos de síntesis de zeolitas.....	19
2.1.5 Zeolitas jerárquicas	21
2.1.6 Síntesis de Zeolitas jerárquicas.....	21
2.1.7 Síntesis libre de plantillas (“Template-free”)	25
2.1.8 Zeolitas en catálisis	28
2.1.9 Técnicas de caracterización	30
2.1.9.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	30
2.1.9.2 Fisisorción de nitrógeno	31
2.1.9.3 Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)	33

2.1.9.4	Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	35
2.1.9.5	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	36
2.1.9.6	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).....	37
2.1.9.7	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS).....	38
2.1.10	Modelo de difusividad.....	40
CAPITULO III		42
3.1	Hipótesis.....	42
3.2	Objetivos	42
3.2.1	Objetivo general	42
3.2.2	Objetivos Específicos	42
3.3	Aportación científica	43
CAPITULO IV.....		46
4.1	Metodología.....	46
4.1.1	Síntesis de zeolita	47
4.1.1.1	Zeolita FAUJER	47
4.1.1.2	Zeolita FAUY.....	48
4.1.2	Caracterización de las zeolitas sintetizadas	50
4.1.2.1	Difracción de rayos X.....	50
4.1.2.2	Fisisorción de nitrógeno	51
4.1.2.3	Espectroscopia Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)..	52
4.1.2.4	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	52
4.1.2.5	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX)	53
4.1.3	Preparación de catalizadores	53
4.1.4	Caracterización de los catalizadores	55

4.1.4.1	Microscopia electrónica de transmisión y de barrido (STEM)	55
4.1.4.2	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).....	56
4.1.5	Conversión catalítica de 5-HMF	57
4.1.6	Evaluación del modelo de difusividad.....	59
CAPÍTULO V.....		61
5.1	Resultados y discusión.....	61
5.1.1	Síntesis de zeolitas.....	61
5.1.1.1	Zeolita FAUJER	61
5.1.1.2	Zeolita FAUY.....	61
5.1.2	Caracterización de zeolitas sintetizadas.....	62
5.1.2.1	Difracción de Rayos X.....	62
5.1.2.1.1	Zeolita FAUJER	62
5.1.2.1.2	Zeolita FAUY.....	64
5.1.2.2	Espectroscopia FT-IR	68
5.1.2.2.1	Zeolita FAUJER	69
5.1.2.2.2	Zeolita FAUY.....	71
5.1.2.3	Fisisorción de Nitrógeno	74
5.1.2.3.1	Zeolita FAUJER	74
5.1.2.3.2	Zeolita FAUY.....	76
5.1.2.4	Microscopía electrónica de Barrido (SEM) Zeolita FAUY.....	81
5.1.3	Preparación de catalizadores	84
5.1.4	Caracterización de catalizadores.....	86
5.1.4.1	Microscopía Electrónica de Transmisión y de Barrido (STEM) ..	86
5.1.4.2	Espectroscopia ICP-MS	90

5.1.5	Conversión catalítica de 5-HMF	92
5.1.5.1	Caracterización de los productos de reacción	93
5.1.6	Evaluación del modelo cinético y de difusividad.....	99
CAPITULO VI.....		106
6.1	Conclusiones.....	106
6.2	Recomendaciones.....	108
Bibliografía.....		109
ANEXOS.....		116
ANEXO A: Análisis t-plot		116
ANEXO B: Resultados CG-MS.....		118

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. FAUJER sintetizada	48
Tabla 2. FAUY sintetizada	49
Tabla 3. Propiedades texturales y morfológicas de la zeolita FAUJER sintetizada	76
Tabla 4. Propiedades texturales y morfológicas de la zeolita FAUY sintetizada	80
Tabla 5. Relación Si/Al obtenido por el análisis EDX.....	82
Tabla 6. Catalizadores preparados	85
Tabla 7. Concentraciones de metales en los catalizadores preparados	91
Tabla 8. Catalizadores empleados en las reacciones catalíticas	92
Tabla 9. Resumen de caracterizaciones	98
Tabla 10. Parámetros de los modelos cinéticos.....	100
Tabla 11. Valores de concentración (% molar) en el tiempo.....	100
Tabla 12. Ecuación de la recta.....	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Obtención de 5-HMF a partir de biomasa lignocelulósica.....	8
Figura 2. Estructura del 5-HMF.....	9
Figura 3. Derivados químicos del HMF, [O]: Oxidación, [H]: Hidrogenación, [Es]: Esterificación, [Et]: Eterificación.....	10
Figura 4. Mecanismo de reacción de la oxidación de 5-HMF para obtener DFF	12
Figura 5. Mecanismo de eterificación de 5-HMF con etanol para obtener EMF	13
Figura 6. Mecanismo de hidrogenación de 5-HMF para obtener 2,5-DMF	14
Figura 7. Mecanismo de esterificación con ácido acético para obtener AcMF .	15
Figura 8. Sitios ácidos de Lewis y Brønsted	17
Figura 9. Construcción de zeolitas a partir de estructuras primarias tetraédricas	18
Figura 10. Estructura de la zeolita faujasita Y.....	19
Figura 11. Esquema de síntesis de zeolitas por el método hidrotermal.....	20
Figura 12. Esquema de síntesis de zeolitas jerárquicas por desmetalización y empleando SDAs.....	23
Figura 13. Esquema del método SAC para la síntesis de zeolitas jerárquicas .	24
Figura 14. Esquema del método de síntesis por inducción con semilla.....	26
Figura 15. Esquema de la síntesis con tratamiento sonoquímico y variación de los parámetros de síntesis	28
Figura 16. Visualización de la ley de Bragg [74]	31
Figura 17. Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC [75]..	33
Figura 18. Tipos de vibraciones en IR, + y - significan movimiento fuera y dentro del plano respectivamente [76]	34
Figura 19. Esquema de los microscopios electrónicos de barrido y transmisión	36
Figura 20. Esquema de un ICP-MS [78]	38
Figura 21. Esquema de un equipo de GC-MS [80]	39
Figura 22. Esquema de la metodología de la investigación	46
Figura 23. Esquema de síntesis de zeolita	49

Figura 24. Esquema de la etapa de preparación de catalizadores	55
Figura 25. Esquema de la metodología de digestión ácida (basado en [87]) ...	57
Figura 26. Montaje experimental, reactor por lotes.....	58
Figura 27. Difractograma de zeolita FAUJER sintetizada bajo condiciones: T=65°C, relación Si/Al=13.75 y tiempo de cristalización a) 48 horas, b) 72 horas y c) 96 horas	63
Figura 28. Difractograma de zeolita FAUY sintetizada bajo condiciones: T=100°C, relación Si/Al=4 y tiempo de cristalización a) 4 horas, b) 6 horas y c) 8 horas	65
Figura 29. Difractograma de zeolita FAUY sintetizada bajo condiciones: T=100°C, relación Si/Al=5 y tiempo de cristalización a) 4 horas, b) 6 horas y c) 8 horas .	66
Figura 30. Difractograma de zeolita FAUY sintetizada bajo condiciones: T=100°C, relación Si/Al=6 y tiempo de cristalización a) 4 horas, b) 6 horas y c) 8 horas .	67
Figura 31. Vibraciones características de la zeolita Y [91].....	69
Figura 32. Espectro FT-IR de zeolita FAUJER sintetizadas bajo condiciones: T=65°C, relación Si/Al=3 y tiempo de cristalización a) 48 horas, b) 72 horas y c) 96 horas	70
Figura 33. Espectro FT-IR de zeolita FAUY sintetizadas bajo condiciones: T=100°C, relación Si/Al=4 y tiempo de cristalización a) 4 horas, b) 6 horas y c) 8 horas.....	71
Figura 34. Espectro FT-IR de zeolita FAUY sintetizadas bajo condiciones: T=100°C, relación Si/Al=5 y tiempo de cristalización a) 4 horas, b) 6 horas y c) 8 horas.....	72
<i>Figura 35. Espectro FT-IR de zeolita FAUY sintetizadas bajo condiciones: T=100°C, relación Si/Al=6 y tiempo de cristalización a) 4 horas, b) 6 horas y c) 8 horas.....</i>	<i>73</i>
Figura 36. Isotermas de adsorción de zeolita FAUJER sintetizada bajo condiciones: T=65°C, relación Si/Al=13.75 y tiempo de cristalización a) 48 horas, b) 72 horas y c) 96horas, d) distribución de tamaño de poro	75
Figura 37. Isotermas de adsorción y distribución de tamaño de poro de zeolita FAUY sintetizada bajo condiciones: T=100°C, relación Si/Al=4 y tiempo de cristalización 4 horas (Y-4-4h),) 6 horas (Y-4-6h) y 8 horas (Y-4-8h)	77

Figura 38. Isotermas de adsorción y distribución de tamaño de poro de zeolita FAUY sintetizada bajo condiciones: $T=100^{\circ}\text{C}$, relación $\text{Si}/\text{Al}=5$ y tiempo de cristalización 4 horas (Y-5-4h), 6 horas (Y-5-6h) y 8 horas (Y-5-8h)	78
Figura 39. Isotermas de adsorción y distribución de tamaño de poro de zeolita FAUY sintetizada bajo condiciones: $T=100^{\circ}\text{C}$, relación $\text{Si}/\text{Al}=5$ y tiempo de cristalización 4 horas (Y-5-4h), 6 horas (Y-5-6h) y 8 horas (Y-5-8h)	79
Figura 40. Tipos de porosidad en zeolitas jerárquicas	80
Figura 41. Micrografías SEM de zeolita sintetizada bajo condiciones: $T=100^{\circ}\text{C}$, relación $\text{Si}/\text{Al}=5$ y tiempo de cristalización a) 4 horas, b) 6 horas y c) 8 horas .	83
Figura 42. Micrografías SEM de zeolita sintetizada bajo condiciones: $T=100^{\circ}\text{C}$, relación $\text{Si}/\text{Al}=6$ y tiempo de cristalización de 8 horas	84
Figura 43. Micrografía STEM y análisis EDX de catalizadores, soporte: Y-5-4h, metales: a) Pd-Ru y b) Pt-Ru	87
Figura 44. Micrografía STEM catalizadores, soporte: Y-5-8h, metales: a) Pd-Ru y b) Pt-Ru	88
Figura 45. Micrografía STEM catalizadores, soporte: Y-6-8h, metales: a) Pd-Ru y b) Pt-Ru	89
Figura 46. Mecanismo de reacción propuesto para la conversión catalítica de 5-HMF	94
<i>Figura 47. Conversión de 5-HMF y selectividad hacia AcMF y MFA con los diferentes catalizadores evaluados.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 48. Conversión vs Relación molar Si/Al.....</i>	<i>96</i>
Figura 49. Selectividad vs Relación molar Si/Al.....	97
Figura 50. Conversión vs concentración de metal, catalizadores de Pd-Ru y Pt-Ru	98
Figura 51. Datos experimentales vs Modelos cinéticos M1, M2 y M3.....	101
Figura 52. Esquema del fenómeno de transferencia de masa en la reacción	102
Figura 53. Datos experimentales vs Modelo de transferencia de masa.....	105
Figura 54. t-plot de las zeolitas FAUY sintetizadas.....	116
Figura 55. Cromatograma y espectro de masas de los estándares analizados (2,5-DMF, 5-MF, 5-HMF y THF).....	118

Figura 56. Cromatogramas de los productos de reacción con los diferentes catalizadores.....	118
Figura 57. Cromatogramas de los productos de reacción catalizados por zeolitas	119

RESUMEN

Nathalia Ramírez Bocanegra

Fecha de graduación: Diciembre 2018

Universidad Autónoma de Nuevo León

Título del estudio: Síntesis sustentable de zeolitas para la obtención catalítica de productos de alto valor a partir de 5-HMF.

Número de páginas: 133

Candidata para el grado de Maestra en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Área de estudio: Tecnología e Ingeniería de Procesos Sustentables

Propósito y método del estudio: El propósito de este estudio es evaluar el desempeño de la zeolita faujasita Y sintetizada por una ruta sustentable, en la reacción de esterificación de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) para la obtención del producto de alto valor 5-acetoximetilfurfural (AcMF), para comprender y correlacionar las propiedades específicas de la zeolita con el comportamiento cinético y difusivo de la reacción. La síntesis se realizó por el método hidrotermal sin utilización de agentes directores de estructura, donde se variaron los factores tiempo de cristalización y relación molar Si/Al, posteriormente las zeolitas con las características más favorables fueron utilizadas como soportes de catalizadores bimetalicos de Pd-Ru y Pt-Ru, y finalmente evaluadas en la reacción, que se llevó a cabo en un reactor por lotes bajo condiciones predeterminadas.

Contribuciones y conclusiones: Las conversiones de 5-HMF y las selectividades hacia AcMF más altas fueron alcanzadas empleando como catalizador la zeolita sin metales Y-5-8h y el catalizador bimetalico Pd-Ru/Y-5-8h, con valores de 87.38 y 84.23% para la conversión y 71.29 y 60.42% para la selectividad respectivamente. La zeolita Y-5-8h mostró las características más favorables para la reacción, la cual fue sintetizada con el tiempo de cristalización más largo (8 horas), presentó la relación Si/Al más baja (1.78) y un área superficial intermedia de $537 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Además los catalizadores de Pd-Ru demostraron tener una actividad catalítica mayor que los de Pt-Ru y ser más selectivos hacia el producto de interés. Los resultados obtenidos permitieron determinar la estrecha relación que existe entre las condiciones de síntesis de la zeolita, las características estructurales, fisicoquímicas y morfológicas y la actividad catalítica.

Firma del asesor: _____

CAPITULO I**1.1 Introducción**

El actual crecimiento de la población ha conducido a un acelerado ritmo de desarrollo industrial y tecnológico, cada vez más demandantes de recursos que en su mayoría provienen de fuentes no renovables como los combustibles fósiles [1]. El consumo indiscriminado de estos recursos ha causado efectos graves e irreversibles al medio ambiente y a la salud de las personas, como lo son el aumento de gases de efecto invernadero en la atmósfera y el cambio climático [2]. Por esta razón, desde hace décadas se estudian fuentes alternativas para la obtención de productos de alto valor, como biocombustibles, aditivos de combustibles, insumos para la industria química, entre otros, que sean amigables con el medio ambiente, económicas y que provengan de recursos renovables [3].

Una fuente alternativa que ha sido ampliamente estudiada es la biomasa lignocelulósica, la cual es un material muy abundante en la naturaleza y es una fuente renovable para la producción de una amplia gama de subproductos como biocombustibles y productos de alto valor para la industria química [4]. La biomasa se compone principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina, donde a partir de la celulosa y hemicelulosa pueden obtenerse carbohidratos de cadenas C₆ y C₅ como glucosa, fructosa, xilosa, entre otros [5], que son utilizadas como materia prima en la síntesis de compuestos denominados de plataforma

como el 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) [6], a partir de los cuales pueden obtenerse diversos productos de alto valor [7]. El 5-HMF puede ser producido a partir de la deshidratación de la fructosa, es un aldehído aromático conformado por un anillo furánico, y los grupos funcionales hidroxilo y carbonilo, que le permiten ser el punto de partida en diversas reacciones químicas para la obtención de una gran variedad de productos de alto valor [8].

A lo largo de los años se han desarrollado diversos procesos para la transformación del 5-HMF, siendo los procesos catalíticos los más ampliamente estudiados, particularmente la catálisis heterogénea [9], que presenta múltiples ventajas frente a los demás procesos en términos de selectividad, requerimientos energéticos, además del uso de catalizadores sólidos en lugar de solventes líquidos o microorganismos, ya que son de fácil recuperación y reutilización, además que generan una baja cantidad de residuos [10]. Entre los catalizadores heterogéneos comúnmente utilizados se encuentran óxidos de metales alcalinotérreos, mezclas de metales puros y óxidos metálicos. Estos catalizadores generalmente son soportados en materiales porosos a fin de aprovechar la superficie activa de los mismos, tener una homogénea distribución de las partículas metálicas en la superficie y evitar pérdida de área superficial por aglomeración de éstas [11].

Materiales de la familia de las zeolitas han sido ampliamente investigadas en el área de catálisis heterogénea como soportes de catalizador, debido a las características de selectividad, estabilidad química y térmica, así como

versatilidad [12]. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos, cuya principal característica es su entramado molecular cargado negativamente y su porosidad bien definida [13]. Las zeolitas pueden ser encontradas en la naturaleza, sin embargo las zeolitas naturales presentan baja pureza, que no permite tener selectividad ni inhibir la formación de compuestos indeseables durante una reacción catalítica, por esta razón no son utilizadas en procesos de catálisis heterogénea. Debido a esto desde hace años se desarrollan rutas de síntesis de diferentes tipos de zeolita, hasta el momento se han catalogado alrededor de 220 especies de zeolitas entre naturales y sintéticas, la principal ventaja de las zeolitas sintéticas es que pueden producirse de manera particular para cada aplicación [14]. El método de síntesis de zeolita más empleado es el método hidrotermal, éste consiste en la disolución de los precursores de óxido de silicio (SiO_2) y óxido de aluminio (Al_2O_3), en un medio acuoso con condiciones altamente alcalinas, para luego ser recristalizados [15], dando como resultado estructuras zeolíticas con dimensiones de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ y porosidades con dimensiones de aproximadamente $2\ \text{nm}$ de diámetro [16], las ventajas de este método son la utilización de agua como solvente y el bajo requerimiento energético [17].

El concepto de sólidos ácidos es de gran importancia en aplicaciones de superficies sólidas como la catálisis heterogénea. Las zeolitas son materiales que se caracterizan por su acidez, la cual está asociada con la presencia de aluminio que genera un desbalance de cargas en la estructura de la zeolita, esta acidez puede ser de tipo Brønsted o Lewis, y su densidad y fuerza está determinada por

las propiedades estructurales de la zeolita [14]. Las zeolitas microporosas han sido utilizadas en reacciones petroquímicas principalmente, para la producción de biocombustibles se reportan algunos casos, siendo las zeolitas de la familia faujasita (FAU) las más utilizadas, debido a su gran volumen de cavidad que facilita el acceso a los centros activos [18], y por la baja relación molar Si/Al tienen máxima capacidad de intercambio iónico. La capacidad de intercambio iónico está directamente relacionada con la proporción de aluminio en la estructura en la zeolita, la cual aumenta cuando la relación Si/Al disminuye [19]. Esto se debe a que el aluminio es el responsable del desbalance de cargas de la estructura de la zeolita, la cual se compensa con la presencia de cationes que pueden ser intercambiados por otros dependiendo de diferentes factores como, la naturaleza, tamaño y carga del catión, la concentración de las especies catiónicas a intercambiar, las características estructurales de cada zeolita en particular, entre otros [20].

Debido a las dimensiones reducidas de los microporos de la zeolita, la transferencia de masa es limitada, por lo tanto en una reacción la cinética también lo es [21]. Por esta razón se han venido desarrollando las zeolitas jerárquicamente estructuradas que pueden sobrepasar esta limitación [22], estas estructuras se caracterizan por combinar dos o más tipos de porosidad (microporos: diámetro < 2 nm, mesoporos: 2 nm < diámetro < 50 nm y macroporos: diámetro > 50 nm) [23], estas configuraciones combinan las propiedades de acidez, intercambio iónico y estabilidad térmica de las zeolitas con tasas de difusión favorables propios de materiales mesoporosos [24]. La

síntesis hidrotermal empleando plantillas es el método más utilizado para sintetizar zeolitas jerárquicamente estructuradas, ya que se favorece la nucleación y no el crecimiento de los cristales, entre las plantillas orgánicas comúnmente utilizadas se encuentran macromoléculas orgánicas alrededor de las cuales se forman los cristales, y que al ser eliminados por calcinación generan mesoporos o macroporos dentro de la estructura. Sin embargo, este método presenta ciertas desventajas como el alto requerimiento energético, la etapa de calcinación genera emisiones de NO_x y CO_2 además de grandes cantidades de agua contaminada y es de difícil recuperación [25].

CAPÍTULO II

2.1 Antecedentes

El desarrollo de procesos eficientes, que además sean limpios y amigables con el medio ambiente ha sido el principal objetivo a nivel mundial en los últimos años, lograr combinar el desarrollo industrial con una conciencia medioambiental ha sido uno de los grandes retos de la época moderna. Esto se puede lograr mediante la modificación y adaptación de cada una de las etapas de los procesos, en el caso particular de la producción de biocombustibles, cada factor involucrado es una oportunidad de estudio, cambio y mejora.

El desarrollo de catalizadores ha sido uno de los principales focos de investigación en el ámbito de la catálisis heterogénea. Donde se busca el desarrollo de catalizadores con las más altas selectividades, conversiones, tasas de difusión favorables, resistentes al envenenamiento, con bajo requerimiento energético, estas son las características más deseadas y los estudios se apuntan a obtenerlas. En el caso de los catalizadores metálicos soportados, las propiedades que se esperan en un catalizador pueden lograrse no solo gracias a la acción de los metales empleados, sino también, a las propiedades particulares de los materiales empleados como soportes. Estos materiales juegan un papel fundamental en el desempeño del catalizador, de ahí la importancia del estudio de métodos de síntesis que permitan obtener materiales con las características favorables de porosidad, área superficial y acidez, que permitan crear una

perfecta sinergia con los catalizadores que serán soportados en ellos. Uno de los materiales más ampliamente utilizados en el área de la catálisis heterogénea son las zeolitas, familia de materiales funcionales, que posee características únicas y tienen una gran variedad de aplicaciones y versatilidad para ser utilizadas en diferentes tipos de reacciones químicas.

2.1.1 Biomasa lignocelulósica

Numerosos estudios sobre el aprovechamiento de la biomasa para la generación de energía se han llevado a cabo desde hace décadas, esto debido a la creciente necesidad de encontrar fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles. La biomasa representa un gran potencial, según la Agencia Internacional de Energía (IEA), sugiere que para el año 2035 la bioenergía tendrá la capacidad de suplir el 10% de la energía primaria mundial y que para el 2050 los biocombustibles podrán reemplazar el 27% del combustible utilizado en transporte [26]. También, debido a su alta disponibilidad en la naturaleza, se estima que la producción global de biomasa es de alrededor de 100 billones de toneladas por año, además de que es un producto renovable y su huella de carbono es nula, es decir que no genera nuevo dióxido de carbono a la atmósfera [27].

La biomasa está conformada por celulosa, hemicelulosa y lignina, además de otros extraíbles, humedad y material mineral, las composiciones pueden variar

mucho entre una biomasa y otra. Algunos de estos compuestos presentan un alto potencial para ser materias primas en la obtención de químicos de plataforma. En la **Figura 1** se presenta un esquema de la composición de la biomasa y su conversión en compuestos plataforma como el 5-HMF [28].

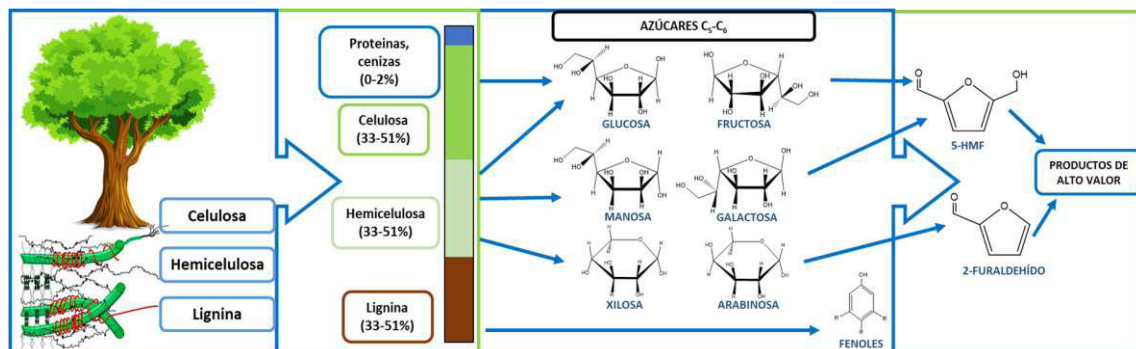


Figura 1. Obtención de 5-HMF a partir de biomasa lignocelulósica

La celulosa es el compuesto orgánico más abundante en la naturaleza y, puede llegar a comprender hasta el 50% del total de la biomasa seca. La celulosa es un polisacárido lineal conformado por enlaces β -(1,4)-glucosídicos repetitivos de unidades D-glucopiranosas. Los fuertes enlaces de hidrógeno de las cadenas le otorgan a la celulosa cristalinidad, lo que la hace resistente a la disolución e hidrólisis con reactivos comunes, en la celulosa se encuentran los monómeros de cadena C₆, glucosa y fructosa [7]. La hemicelulosa y lignina tienen composición heterogénea, tanto así que puede variar mucho de una muestra a otra de la misma especie. La hemicelulosa se caracteriza por tener una estructura amorfa y por presentar ramificaciones en sus cadenas poliméricas. En la hemicelulosa se encuentran monómeros de azúcar principalmente de cadena C₅ donde se destacan la xilosa, arabinosa, manosa y galactosa. La lignina

proporciona la rigidez a las plantas, el biopolímero de lignina consiste en una red compleja de moléculas aromáticas entrecruzadas [7].

2.1.2 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF)

El 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) es un compuesto orgánico que puede ser obtenido a partir de la transformación orientada de ciertos carbohidratos, los cuales a su vez pueden provenir de biomasa lignocelulósica. La molécula de 5-HMF está compuesta por un anillo furánico y los grupos funcionales hidroxilo y carbonilo simultáneamente. El 5-HMF es considerado como un compuesto plataforma versátil y un intermediario importante en una diversa gama de reacciones químicas para la producción de biocombustibles y productos de alto valor [29], en la **Figura 2** se presenta la estructura del 5-HMF.

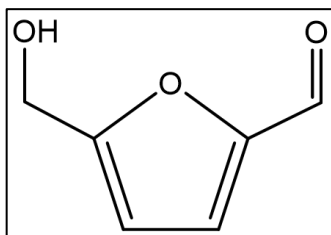


Figura 2. Estructura del 5-HMF

Dependiendo del mecanismo, las reacciones que involucran al 5-HMF como reactivo, pueden ser orientadas hacia un producto u otro. Entre los biocombustibles que pueden ser sintetizados a partir de 5-HMF se destacan el levulinato de etilo (EL), 5-etoximetilfurfural (EMF), 2,5-dimetilfurano (DMF),

alcanos de cadena larga $C_9 - C_{15}$, entre otros. De la misma manera el 5-HMF es precursor de productos químicos de alto valor como el ácido levulínico (LA), el 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF), el diformilfurano (DFF), ácido furan-2-carboxílico (FDCA), 5-acetoximetilfurfural (AcMF), entre otros [30]. En la **Figura 3** se muestra un esquema de los derivados químicos que pueden ser obtenidos por los diferentes mecanismos de reacción a partir de 5-HMF.

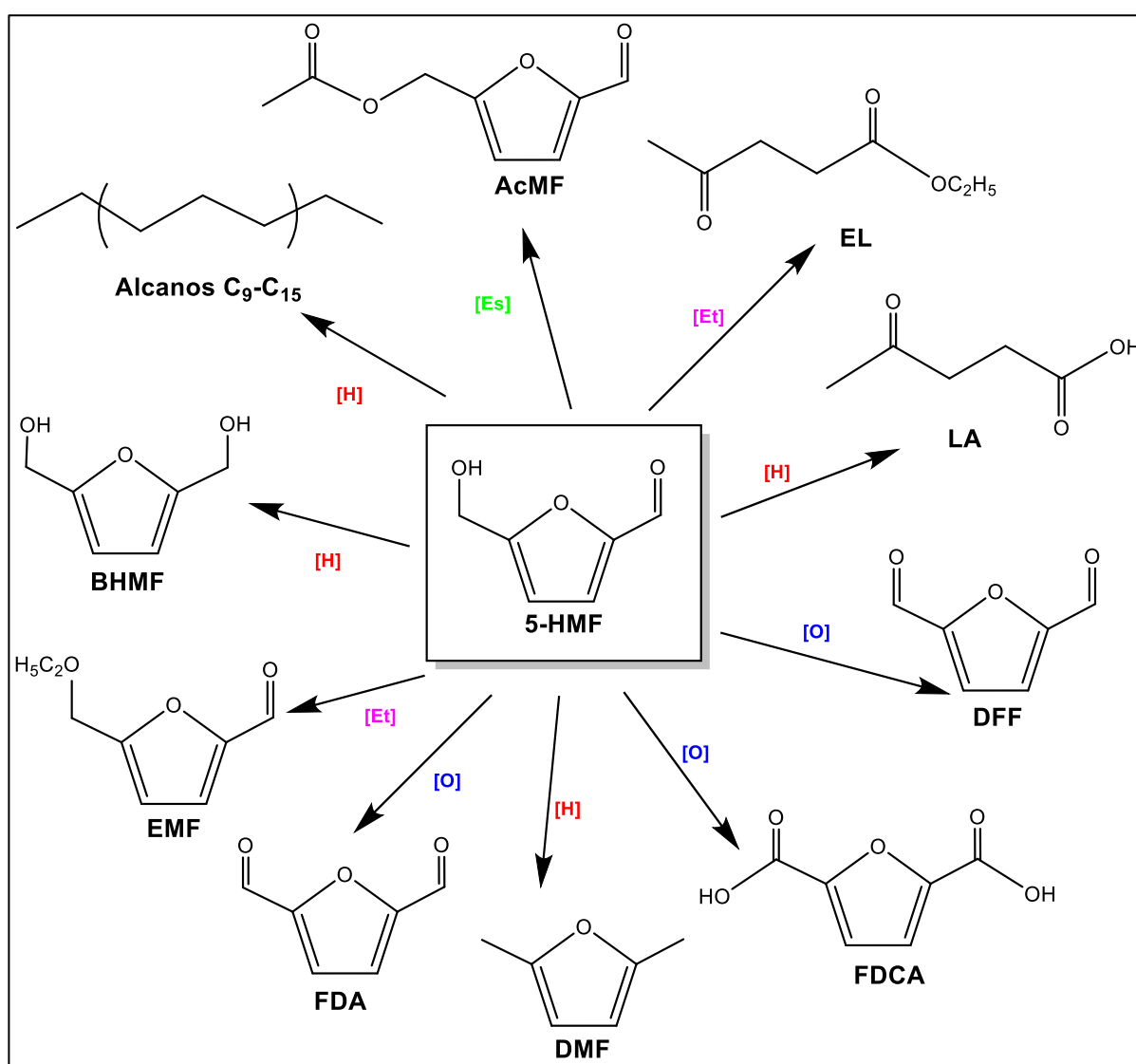


Figura 3. Derivados químicos del HMF, [O]: Oxidación, [H]: Hidrogenación, [Es]: Esterificación, [Et]: Eterificación

2.1.2.1 Reacciones con 5-HMF como reactivo

Debido a su estructura, el 5-HMF al ser un aldehído aromático compuesto por un anillo furánico y los grupo funcionales carbonilo e hidroxilo, presenta versatilidad para ser empleado como reactivo en una diversa gama de reacciones químicas para la obtención de compuestos denominados de alto valor, que pueden ser utilizados en la industria química como aditivos químicos sustitutos de compuestos obtenidos de fuentes convencionales y no renovables, también como aditivos de combustibles e incluso biocombustibles [31].

El grupo hidroxilo del 5-HMF se comporta de la forma típica que un alcohol primario unido a un aromático, puede compararse con el alcohol bencílico o el alcohol furfurílico, las reacciones que pueden llevarse a cabo con el grupo hidroxilo son oxidación, esterificación, eterificación. Con el grupo carbonilo pueden llevarse a cabo las reacciones de oxidación, hidrogenación, reducción y condensación, de la misma manera existen reacciones que se llevan a cabo con el anillo furánico como ruptura del anillo, oxidación e hidrogenación [32]. A continuación se presentan algunos ejemplos de las reacciones más comúnmente estudiadas.

- **Oxidación.** Por medio del mecanismo de oxidación pueden obtenerse compuestos como el 2,5-furandicarboxaldehído (FDA) que puede ser empleado en aplicaciones como fungicidas, inhibidores de corrosión, en el campo de la farmacéutica y fotografía, entre otras, recientemente ha despertado un gran

interés para su utilización como un monómero en la preparación de polímeros para aplicaciones especiales. Carlini *et al.* [33] realizaron la reacción de oxidación empleando catalizadores basados en óxido de vanadio y fósforo (VPO), primero una reacción en serie a partir de fructosa empleando el 5-HMF como intermediario para la obtención del FDA y oxidación directa de 5-HMF a FDA, como agente oxidante utilizaron aire y oxígeno a diferentes presiones y como medio agua y solventes orgánicos, alcanzaron conversiones hasta 84% y selectividades hacia FDA de 95%. El diformilfurano (DFF) es un compuesto que también puede ser obtenido por oxidación de 5-HMF, es de gran interés ya que puede ser utilizado como monómero para síntesis de polímeros especiales, como intermediario para fármacos y agroquímicos y para ligandos [34], Mishra *et al.* [35] reportan la reacción de oxidación de 5-HMF para obtener DFF, empleando catalizador de nano partículas de Rutenio soportadas sobre espinelas de manganeso-cobalto (Ru/MnCo₂O₄), utilizando como agente oxidante oxígeno a 1MPa, a 130 °C de temperatura y tolueno como solvente, alcanzaron conversiones de 98.3% y selectividades hacia DFF de 100%, en la **Figura 4** se presenta un esquema del mecanismo de oxidación de 5-HMF.

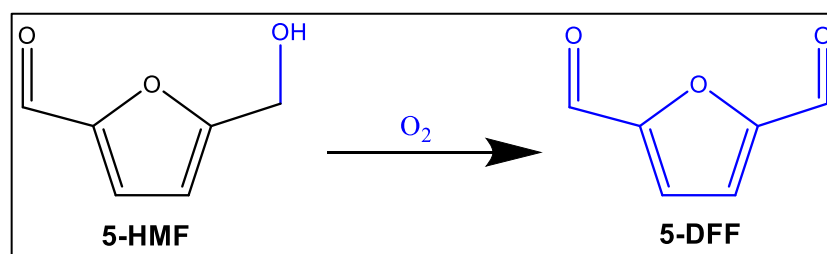


Figura 4. Mecanismo de reacción de la oxidación de 5-HMF para obtener DFF

▪ **Eterificación.** Las reacciones de eterificación se llevan a cabo con alcoholes para producir éteres de 5-HMF, como es el caso del etoximetilfurfural, que es un buen aditivo para combustibles gracias a su alta densidad energética [36]. Lanzaforme *et al.* [37], estudiaron la reacción de eterificación de 5-HMF con etanol, empleando como catalizador zeolitas MOR, BEA y ZSM-5 modificadas H^+ y NH_4^+ . Donde obtuvieron las conversiones y selectividades más altas con la zeolita NH_4^+ BEA cuyos valores fueron de 100% y 92% respectivamente, en la **Figura 5** se presenta un esquema del mecanismo de eterificación de 5-HMF.

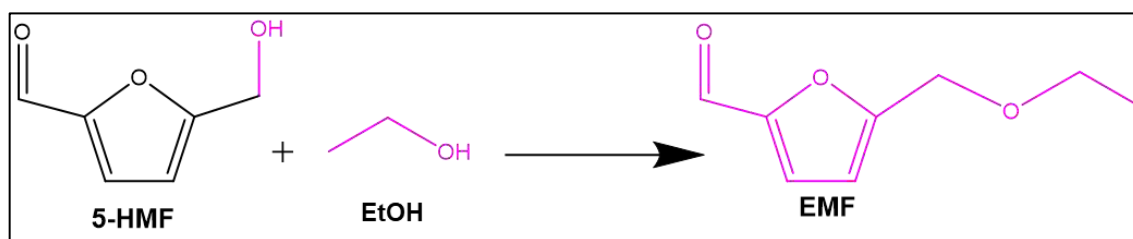


Figura 5. Mecanismo de eterificación de 5-HMF con etanol para obtener EMF

▪ **Hidrogenación.** Compuestos como el 2,5-dimetilfurano (DMF) son obtenidos por medio de reacciones de hidrogenación de 5-HMF, el DMF es considerado como un potencial combustible renovable para aplicación en transporte, debido a sus propiedades como alto octanaje, bajo contenido de oxígeno y alta densidad energética, las cuales son comparables con la gasolina y el etanol [38]. El estudio de Srivastava *et al.* [39], muestra la producción de DMF a partir de la hidrogenación de 5-HMF empleando catalizadores bimetálicos de Cu-Co soportados sobre los óxidos de cerio y zirconio y alúmina (CeO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3), empleando H_2 a 3.0 MPa, la reacción se llevó a cabo en el rango de

temperaturas 160 - 230 °C, la mejor conversión de 99.9% se logra con el catalizador Cu-Co/Al₂O₃ con selectividades cercanas al 70%, en la **Figura 6** se presenta un esquema del mecanismo de hidrogenación de 5-HMF.

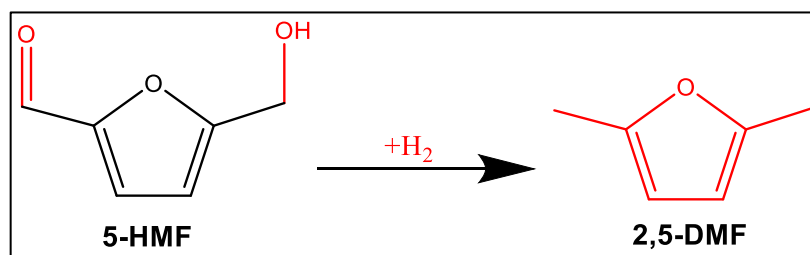


Figura 6. Mecanismo de hidrogenación de 5-HMF para obtener 2,5-DMF

- **Esterificación.** El 5-Acetoximetilfurfural (AcMF) y otros ésteres de 5-HMF pueden ser obtenidos por medio de la reacción de esterificación de 5-HMF. El AcMF es un compuesto de gran interés en la industria ya que tienen diversas aplicaciones en la producción de surfactantes, fungicidas, polímeros y combustibles. El AcMF presenta una densidad energética de 8.7 KWhL⁻¹, más alta que la del etanol (6.1 KWhL⁻¹) y similar a la gasolina (8.8 KWhL⁻¹), además es relativamente estable en comparación con el 5-HMF, por lo que puede llegar a ser un buen sustituto para éste [40]. El AcMF presenta numerosas ventajas sobre el 5-HMF en el ámbito de la producción industrial, ya que presenta cierto grado de hidrofobicidad, es menos reactivo y más estable, por lo que su extracción de la mezcla reactiva es más sencilla y económica, puede ser usado como reactivo para la obtención de una amplia gama de productos de alto valor como BHMF, FDCA y DMF [36]. Shinde *et al.* [41] presentan producción de 5-acetoximetilfurfural a partir de la esterificación en serie de glucosa usando como

intermediario el 5-HMF, empleando un catalizador a base del mineral montmorinollita Sn-Mont, obteniendo una conversión de glucosa del 100% y selectividad hacia AcMF de 43%, en la **Figura 7** se presenta un esquema del mecanismo de esterificación de 5-HMF.

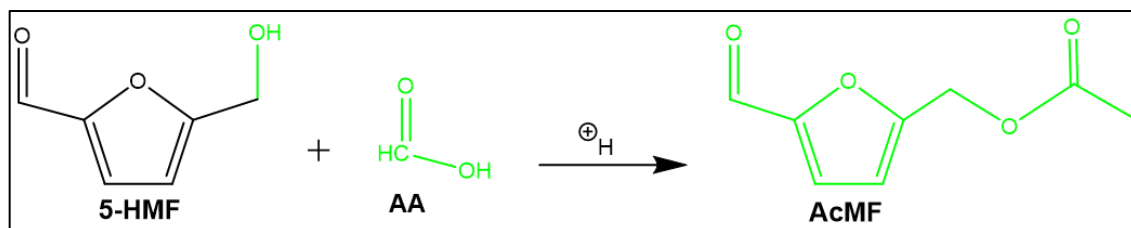


Figura 7. Mecanismo de esterificación con ácido acético para obtener AcMF

2.1.3 Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos, han sido conocidas por 250 años, cuando fueron descubiertas por primera vez en 1756 por el mineralólogo sueco Alex Fredrik Cronstedt, siendo entonces las estilbita el primer tipo de zeolita descubierto [42]. Cronstedt descubrió que si calentaba la zeolita ésta desprendía agua en forma de vapor, por esta razón le dio el nombre de zeolita, que proviene del griego *zeo* (hervir) y *lithos* (piedra) [43]. En el caso de las zeolitas naturales, estas presentan una serie de limitaciones en cuanto a cristalinidad y pureza, así como variación de composición química de un depósito a otro. Los científicos de esa época hicieron muchos esfuerzos para intentar recrear las condiciones en las que se lleva a cabo la síntesis de las zeolitas en la naturaleza. Sin embargo, fue hasta 1948 cuando Richard Barrer sintetizó

exitosamente la primera zeolita. Desde ese momento comenzó el desarrollo de una amplia variedad de zeolitas sintéticas, hasta la fecha se conocen alrededor de 206 tipos de zeolita, donde más de 40 son zeolitas naturales y el resto son zeolitas sintéticas, y sigue en aumento [14]. La fórmula molecular general de una zeolita se presenta en la **Ecuación 1**. Donde M representa el catión intercambiable de valencia n , x e y son el número total de tetraedros presentes en cada celda unitaria [44].



Las zeolitas son bien conocidas por sus propiedades ácidas, que se describen según la fuerza, naturaleza, densidad o concentración y localización de los sitios ácidos [14], La acidez está asociada con la presencia de aluminio u otros cationes trivalentes en la estructura de la zeolita, creando una carga negativa en la estructura. La fuerza y naturaleza de los sitios ácidos en las zeolitas son influenciados por varios factores como la cristalinidad de la estructura, relación Si/Al, tratamientos térmicos previos, entre otros [45]. Los dos tipos de sitios ácidos que típicamente están presentes en las zeolitas son Brønsted, atribuidos a los protones asociados a los enlaces Si-O-Al, y Lewis [46], un esquema se presenta en la **Figura 8**.

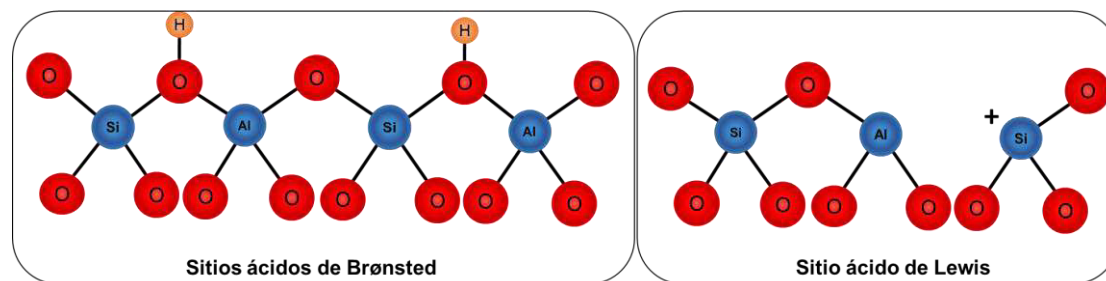


Figura 8. Sitios ácidos de Lewis y Brønsted

a) Estructura. La zeolita está constituida por tetraedros TO_4 (donde T es un átomo de Al o Si generalmente), denominadas unidades primarias de construcción (PBU por sus siglas en inglés), que se ensamblan en unidades secundarias de construcción (SBU), que pueden ser desde simples poliedros, como cubos, hasta estructuras más complejas, como cubo-octaedros. La zeolita se construye a partir del ensamblaje de uno o más tipos de SBU. La forma en la que las SBU se ensamblan entre sí determina la forma de la red microporosa y finalmente la estructura final de la zeolita, así como sus características de porosidad, forma y tamaño de canales y poros. La regla de Loewenstein establece la prohibición de pares Al-O-Al en la estructura, ya que existe un impedimento energético que hace que un enlace entre dos tetraedros de AlO_4 sea inestable debido a las repulsiones de carga. De acuerdo con esta regla, el límite de composición inferior de una zeolita sería $\text{Si}/\text{Al}=1$, donde se tendría igual cantidad de átomos de Si como de Al, pudiendo alternarse entre sí para cumplir la regla de Loewenstein. Se consideran zeolitas de baja relación Si/Al entre el rango $1 \leq \text{Si}/\text{Al} < 5$ y de alta relación Si/Al entre $5 < \text{Si}/\text{Al} \leq \infty$. La zeolita faujasita

está conformada por dos familias la FAU X y la FAU Y, las cuales difieren en su relaciones Si/Al, 1 - 1.5 para la FAU X y 1.5 - 3 para la FAU Y [47].

Se puede establecer una relación estructural entre distintas redes zeolíticas en función del número de subunidades secundarias de construcción que comparten, la Comisión de Estructura de la Asociación Internacional de Zeolita (SC-IZA), es la organización encargada de asignar la nomenclatura a los diferentes tipos de zeolitas, identificándolas con 3 letras mayúsculas (FAU, LTA, BEA, entre otras), de acuerdo con la topología de las redes de átomos T ((S4R (anillos simples de 4 átomos T), D6R (anillos dobles de 6 átomos T), S6R (anillos simples de 6 átomos T), SOD (β -cage), entre otros [48]), independientemente de la composición química o la simetría [49], en la **Figura 9** se muestra un esquema de las estructuras que conforman alguno de los tipos de zeolita más comunes [50], [51].

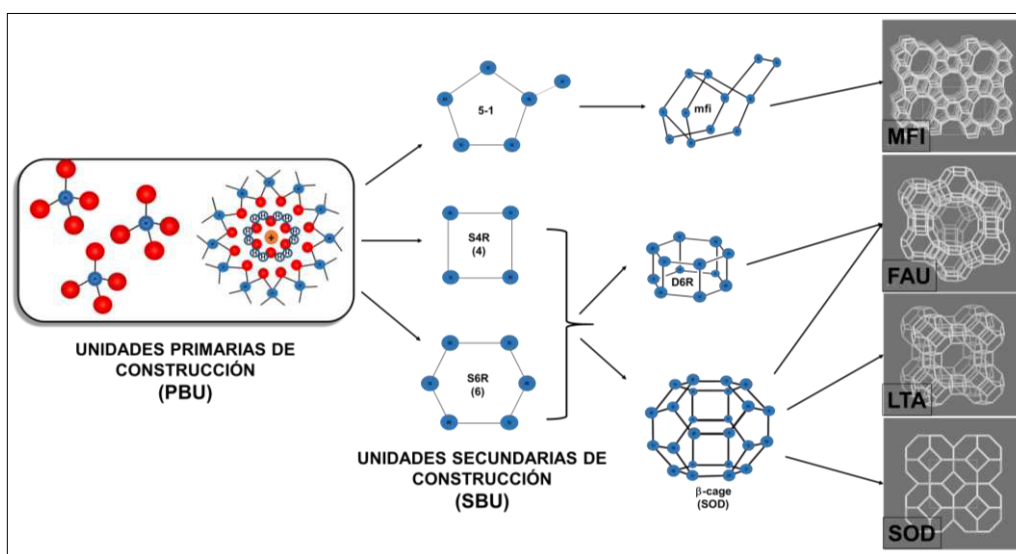


Figura 9. Construcción de zeolitas a partir de estructuras primarias tetraédricas

En la **Figura 10** se muestra un esquema de la zeolita faujasita y como es la configuración de las diferentes estructuras, tetraedros, PBU y SBU en la estructura final.

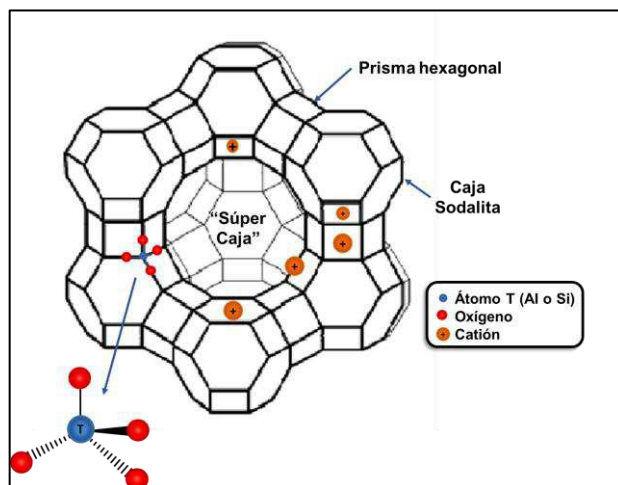


Figura 10. Estructura de la zeolita faujasita Y

2.1.4 Métodos de síntesis de zeolitas

Síntesis hidrotermal. Es el método de síntesis más comúnmente utilizado y hasta antes de 1960 las zeolitas eran sintetizadas utilizando únicamente reactivos inorgánicos como precursores de óxido de silicio y aluminio. La síntesis hidrotermal consiste en un complejo proceso de reacción-cristalización que involucra al menos una fase líquida y fases sólidas amorfas y cristalinas al mismo tiempo [17]. El proceso puede ser descrito en las siguientes etapas: primero, los precursores amorfos de óxido de silicio y óxido de aluminio son mezclados junto con una fuente mineralizante de la cual se obtiene el catión intercambiable (KOH y NaOH son los más utilizados), en un medio acuoso generalmente básico. La

solución acuosa resultante es calentada a alta temperatura (usualmente 80 - 200 °C) en un autoclave de teflón completamente sellado y una vez alcanzada la temperatura de cristalización, los reactivos permanecen amorfos durante un cierto periodo de tiempo (periodo de inducción). La siguiente etapa es la de maduración o envejecimiento (“aging” en inglés), esta etapa consiste en un proceso denominado nucleación, donde los átomos de Si y Al de los precursores disueltos en la etapa anterior se reagrupan para formar las SBU. La tercera y última etapa es la de cristalización, que típicamente se lleva a cabo bajo condiciones de temperatura mayores a la temperatura ambiente con determinados tiempos de cristalización, es en esta etapa donde los cristales comienzan a crecer a partir de los núcleos formados [52], en la **Figura 11** se muestra un esquema de la síntesis hidrotérmal [50].

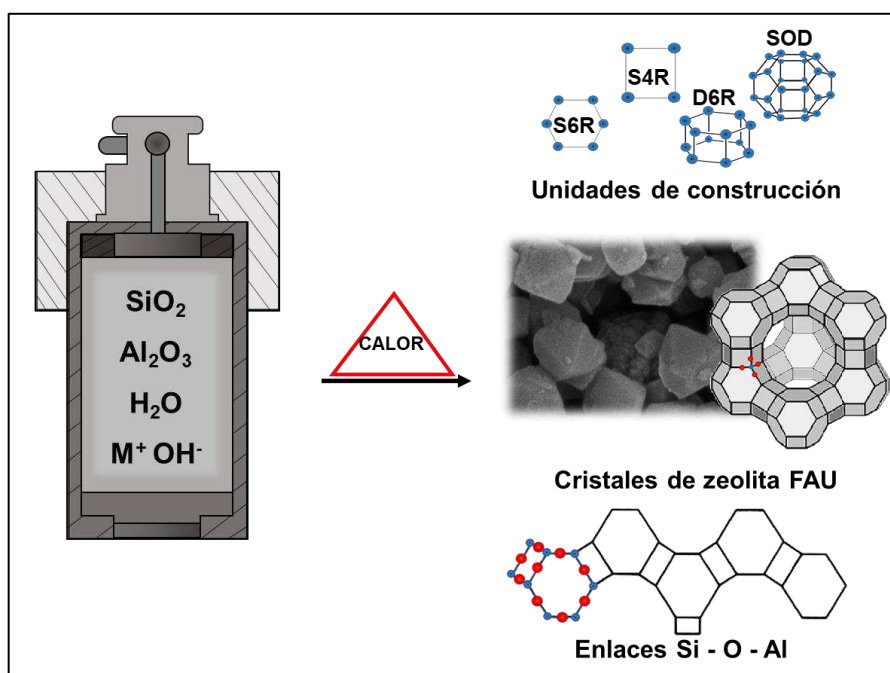


Figura 11. Esquema de síntesis de zeolitas por el método hidrotérmal

2.1.5 Zeolitas jerárquicas

Las zeolitas jerárquicamente estructuradas son zeolitas conformadas por combinaciones de dos o más tipos de porosidad (micro-meso o micro-meso-macro), otorgándoles mejores propiedades de transferencia de masa [24]. Las zeolitas jerárquicas poseen alta porosidad y gran cantidad de sitios activos, así mismo tamaños de partículas del orden de nanómetros, que mejoran la selectividad y reducen el envenenamiento del material en la reacción[23]. Un ejemplo de esto es el estudio de Milina *et al.* [53], donde muestran como la vida útil del catalizador puede ser alargada por medio de la modificación estructural de la zeolita, empleando métodos de síntesis con semilla y empleando como “template duro” carbón, logran obtener la zeolita ZSM-5 con estructura jerárquica, se alcanzan conversiones de 95% y la vida útil del catalizador en reacción se duplica de 30 a 60 horas de reacción.

2.1.6 Síntesis de Zeolitas jerárquicas

Para lograr el desarrollo de los materiales actuales, se han evaluado diversos métodos de síntesis, como la desaluminización, desilicación (remoción post-síntesis de átomos de Al y Si de la estructura de la zeolita), son métodos muy agresivos y pueden debilitar la estructura de la zeolita, provocando pérdida de cristalinidad y de estabilidad térmica y química [54]. Otros métodos son altamente contaminantes o con una gran demanda de energía, como el estudio de Cho *et al.*[55], que reportó la síntesis de la zeolita beta por un método

hidrotermal, utilizando un surfactante nitrogenado de cadena larga como plantilla orgánica, donde observó un aumento en las dimensiones de poro con el aumento del tamaño de la molécula del surfactante, como precursores de óxido de silicio se utilizó Diatomita, tetraortosilicato (TEOS), silicato de sodio (Na_2SiO_3) y sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) y como precursores de óxido de aluminio, Isopropóxido de aluminio ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Al}$) y aluminato de sodio (NaAlO_2). Del mismo modo se han utilizado como plantillas otros surfactantes como el TPOAC en el estudio de Yutthalekha *et al.*[56] o copolímeros como el Pluronic F127 en el estudio de Zhao *et al.*[57]. Ambos trabajos describieron la síntesis de la zeolita faujasita por el método hidrotermal empleando como precursores de óxido de silicio, silicato de sodio (Na_2SiO_3) y como precursor de óxido de aluminio, aluminato de sodio (NaAlO_2). El método de síntesis reportado en el estudio de Rutkowska *et al.*[21], se dividió en tres etapas, una etapa de maduración de corta duración, seguida por una etapa de acidificación para controlar el crecimiento de los cristales y finalmente una etapa hidrotermal, como precursores de óxido de silicio y de aluminio utiliza sílice ahumada y aluminato de sodio (NaAlO_2) respectivamente, en la **Figura 12** se presenta un esquema de los métodos de síntesis de zeolitas jerárquicas por desmetalización (desilicación y desaluminación) y empleando agentes directores de estructura.

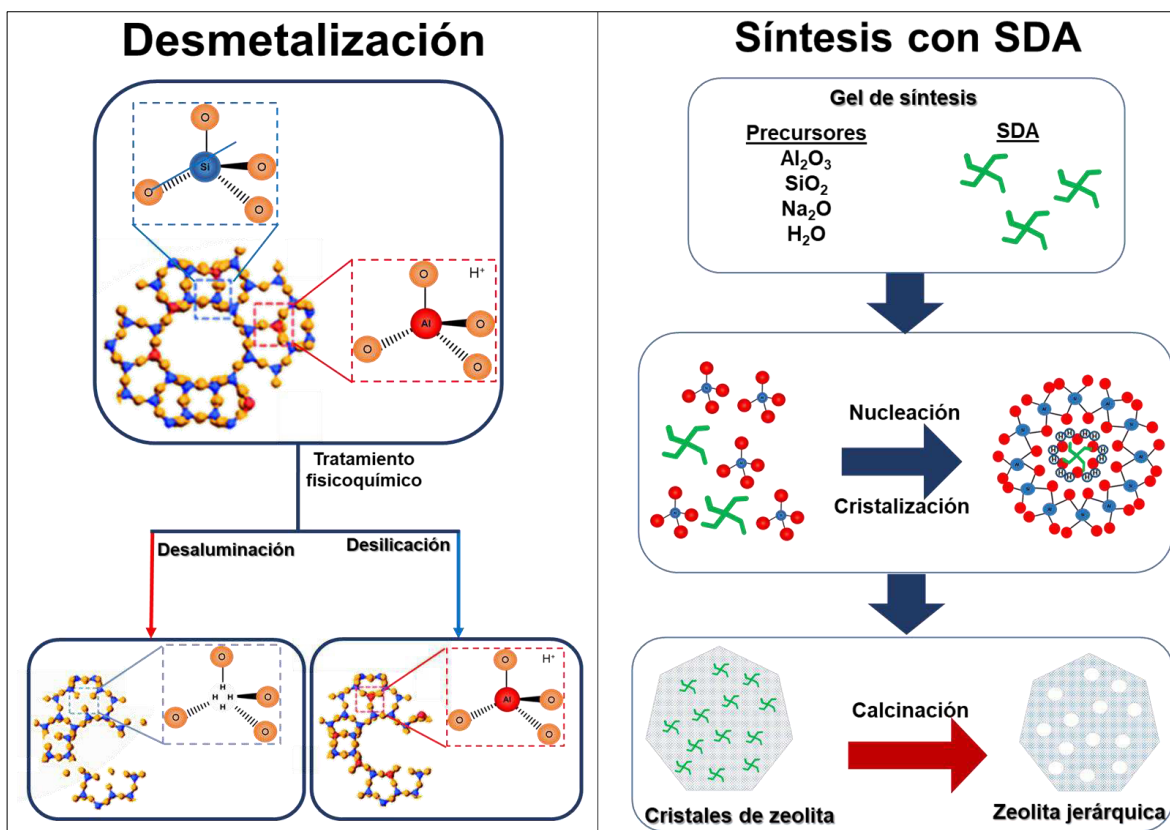


Figura 12. Esquema de síntesis de zeolitas jerárquicas por desmetalización y empleando SDA

Un método de síntesis comúnmente empleado para obtener zeolitas con estructura jerárquica es el de conversión asistida por vapor (SAC por sus siglas en inglés), los estudios realizados por Zhang *et al.*[58] y por Alfaro *et al.*[59], describieron la síntesis de zeolita Beta (BEA) por el método SAC, donde se utilizó una baja cantidad de plantilla orgánica en la preparación del gel de síntesis, este se secó en un horno para obtener el denominado gel seco, éste se depositó en un soporte de teflón dentro de un autoclave con una determinada cantidad de agua para la generación del vapor que entrará en contacto con la superficie del gel y comenzar la cristalización, Zhang *et al.*[58] estudiaron los efectos de las relaciones Si/Al , $\text{SiO}_2/\text{NaO}_2$, SDA/SiO_2 y $\text{H}_2\text{O}/\text{gel seco}$, en la porosidad y

composición de la zeolita BEA, se utilizaron como precursores de óxido de aluminio y de óxido de silicio, silica gel e isopropóxido de aluminio ($C_9H_{21}O_3Al$), respectivamente. Por otro lado Alfaro *et al.*[59], estudiaron los efectos de la temperatura y tiempo de cristalización, empleando sílice coloidal (Ludox HS-40) como fuente de óxido de silicio y aluminato de sodio ($NaAlO_2$) como fuente de óxido de aluminio. En el método SAC el gel seco tiene una gran área superficial expuesta que entra en contacto con el vapor de agua, sin embargo se emplean altas temperaturas que pueden degradar la plantilla y la etapa de nucleación puede verse afectada por el exceso de agua condensada sobre la superficie de los microporos. En la **Figura 13** se presenta un esquema de algunos de los métodos de síntesis de zeolitas jerárquicas más utilizados.

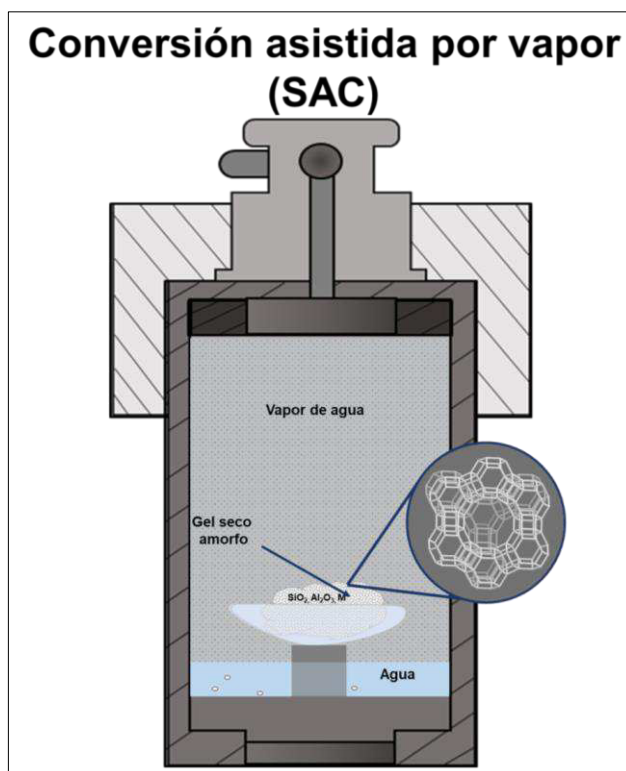


Figura 13. Esquema del método SAC para la síntesis de zeolitas jerárquicas

2.1.7 Síntesis libre de plantillas (“Template-free”)

Los estudios anteriores tienen en común el uso de plantillas orgánicas en alguna de las etapas de síntesis para la formación de mesoporosidad en la estructura de la zeolita. Algunas de las plantillas empleadas son polímeros o surfactantes de cadena larga, conformados por grupos amino, que han demostrado ser altamente contaminantes ya que son tóxicos al contacto con la piel o por inhalación, necesitan disposición final especial ya que pueden contaminar efluentes y cuerpos de agua, y en su eliminación se generan gases de efecto invernadero [60]. Además representan altos costos en los procesos de síntesis en comparación con el método hidrotermal convencional, estos costos se deben a la adquisición de reactivos, debido a que generalmente son compuestos más costosos que los mismos precursores de aluminio y silicio, y al gasto energético derivado de la etapa de calcinación que se requiere para la eliminación de la plantilla.

Por esta razón se han estado realizando esfuerzos para desarrollar rutas de síntesis más limpias. Existen diversos estudios sobre métodos de síntesis “template-free” como su nombre lo indica no se utilizan plantillas para la formación de la mesoporosidad de la zeolita [61]. Ren *et al.* [62],[63] y Mou *et al.* [64] reportaron la síntesis de zeolitas micro-meso porosas empleando semillas, que consiste en la adición de nano partículas del mismo tipo de zeolita de interés, para favorecer la formación de cristales de mayor tamaño alrededor de éstas, actuando como precursoras de mesoporosidad, si bien en estas etapa no se

emplean ningún tipo de plantilla, para la formación de dichas semillas si son utilizadas en baja cantidad, Ren *et al.* obtuvieron la zeolita ZSM-5 empleando hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) como plantilla para obtener las semillas, y la síntesis se da en dos etapas, la primera es la síntesis de la semilla y la segunda la síntesis de la zeolita, estudiando en cada etapa tiempos de maduración y cristalización. En el estudio de Mou *et al.* realizaron la síntesis de manera similar, sintetizaron la zeolita tipo EMT empleando como plantilla 18-crown-6 ether, los precursores de óxido de aluminio y de silicio son diferentes en ambos estudios, sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) como fuente de óxido de aluminio, tetraortosilicato (TEOS) y óxido de Silicio IV como fuente de óxido silicio para el primer caso, aluminato de sodio (NaAlO_2) y Sílice Coloidal (Ludox HS-30) como fuentes de óxido de aluminio y silicio respectivamente para el segundo caso, en la **Figura 14** se presenta un esquema del método de síntesis de zeolitas jerárquicas por inducción con semilla.

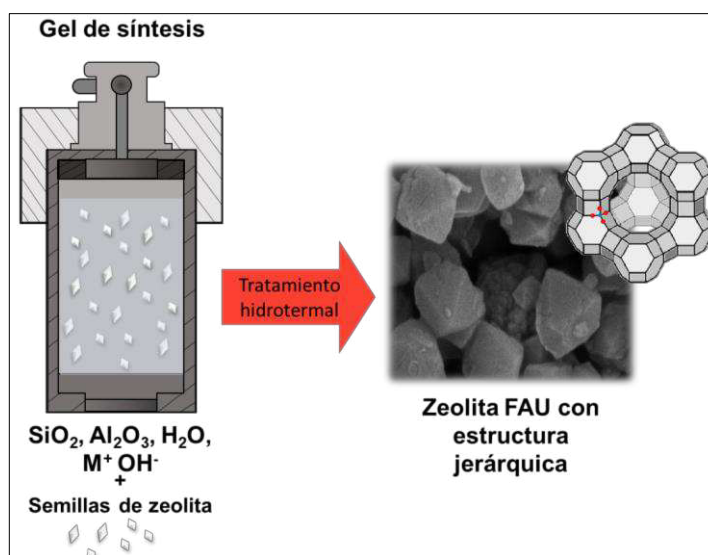


Figura 14. Esquema del método de síntesis por inducción con semilla

Si bien se ha logrado hacer las rutas de síntesis un poco más limpias, siguen estando presentes las plantillas en las síntesis. Recientemente se han investigado alternativas de modificación de los procesos de síntesis que permitan obtener las estructuras jerarquizadas de las zeolitas sin utilizar plantillas, como el estudio de Ferdov [65], que reporta un método de síntesis donde no utiliza ningún tipo de plantilla, utilizando nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) como precursor de óxido de aluminio y sílice coloidal (Ludox HS-30) como precursor de óxido de silicio, se buscó favorecer la etapa de nucleación, variando el tiempo de cristalización y con temperatura moderada de $65\text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo como resultado una zeolita FAU con la estructura jerárquica buscada, se estudiaron largos periodos de cristalización que van desde 24 h hasta 168 h. Estudios como el de Reinoso *et al.* [66], describen un método de síntesis de zeolita FAU por el método hidrotermal convencional, empleando sílice coloidal (Ludox HS-30) y aluminato de sodio (NaAlO_2) como precursores de óxido de silicio y de aluminio respectivamente. Realizaron tratamientos sonoquímicos empleando ultrasonido durante una etapa previa de maduración durante 1 h, con el fin de afectar los procesos de nucleación ocasionando periodos de cristalización más cortos para diferentes morfologías y tamaños de partícula. Otro método de síntesis sin utilización de plantillas es el reportado por Awala *et al.* [67], donde sintetizaron zeolitas FAU X e Y con estructura jerárquica, llevando a cabo la formación del gel de síntesis, mezclando diferentes precursores de óxido de aluminio, hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) y aluminato de sodio (NaAlO_2), y como precursores de óxido de silicio sílice coloidal (Ludox HS-30) y silicato de sodio (Na_2SiO_3), bajo condiciones de temperatura de $4\text{ }^\circ\text{C}$, de esta manera se logra disminuir la cinética

de polimerización del silicio y el aluminio, obteniendo uniformidad de composición y tamaños de partícula, en la **Figura 15** se muestra un esquema de síntesis del método de síntesis con tratamiento sonoquímico e hidrotérmal convencional con variación de los parámetros de síntesis.

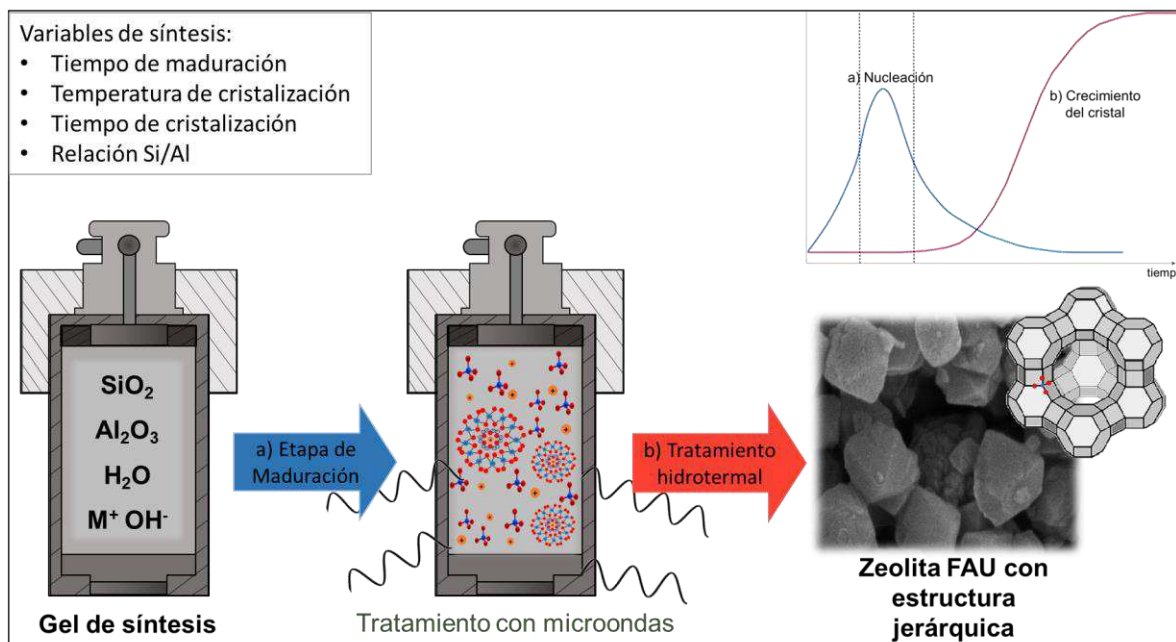


Figura 15. Esquema de la síntesis con tratamiento sonoquímico y variación de los parámetros de síntesis

2.1.8 Zeolitas en catálisis

Se han realizado numerosos estudios sobre la actividad catalítica de las zeolitas en reacciones para la obtención de biocombustibles, como la estudiada por Gómez *et al.* [68], reportaron el proceso de desoxigenación de octanoato de metilo soportado en zeolita X también de la familia FAU, que presenta una actividad catalítica del 85% y alta selectividad de 80% hacia el producto deseado,

en este estudio las condiciones fueron 180 °C de temperatura y 60 minutos de reacción, describe el desempeño de zeolita X, sintetizada con diferentes relaciones molares Si/Al, donde los resultados de selectividad y actividad catalítica más favorables se obtienen con la relación más baja Si/Al: 2.2, Do *et al.* [69] estudiaron la reacción de elucidación de Diels-Alder de 2,5-DMF y etileno soportado sobre zeolita HY (zeolita Y que ha sido protonada), obteniendo alta selectividad del 75% y rendimiento del 95%, bajo condiciones de reacción de 255 °C durante 6 h.

Por otra parte Nikolla *et al.* [70] y Zhang *et al.* [71] estudiaron la conversión de polisacáridos como la glucosa, fructosa y celobiosa a 5-HMF y furfural, en una reacción catalítica soportada sobre zeolita beta, se estudia la reacción de varios catalizadores metálicos soportados sobre zeolita beta, ambos autores reportan conversiones de glucosa a 5-HMF y glucosa a furfural como 79% y 94.7% respectivamente, para la conversión de los polisacáridos a 5-HMF la reacción se llevó a cabo bajo condiciones de 255 °C durante 70 minutos, mientras que la reacción para convertir glucosa en furfural se llevó a cabo a temperatura más baja de 180 °C durante 33 minutos. Li *et al.* [72] realizaron un estudio similar a los dos anteriores, estudiando la deshidratación de fructosa a 5-HMF pero soportado sobre zeolita HMFI, que es una variación de la ZSM-5, compara el rendimiento en la reacción, de la zeolita HMFI sintetizada a diferentes valores de pH, cuando HMFI fue sintetizada a pH 8.8 y la reacción se llevó a cabo a 180 °C, el rendimiento tuvo el valor más alto de 78.3%, el rendimiento es más alto que el rendimiento de la ZSM-5 convencional.

2.1.9 Técnicas de caracterización

2.1.9.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Los rayos X son radiación electromagnética con longitud de onda en el rango de 10^{-3} nm, los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5 - 2.5 Å. Esto es mucho más grande que las dimensiones de la mayoría de celdas unidad de materiales cristalinos, para la zeolita las dimensiones de las celdas unidad se encuentran típicamente entre 5 - 80 Å.

El principio de la técnica de Difracción de Rayos x (XRD por sus siglas en inglés) se basa en la interacción de la estructura cristalina con una fuente de rayos X. Las estructuras cristalinas consisten en la repetición periódica de los átomos o moléculas que conforman el material en las tres direcciones del espacio, sobre éstas se pueden trazar infinitos planos paralelos donde cada uno cortará con una serie de átomos, si se toma uno de estos planos, a una cierta distancia existirá otro plano donde la distribución de átomos que corta será la misma, la distancia entre los dos planos se denomina distancia interplanar d .

Si por dos planos separados por una distancia d , se hace incidir un haz de Rayos X de longitud de onda λ y en un ángulo θ , ocurrirá una interferencia constructiva cuando la diferencia de trayectos entre las ondas difractadas (o reflejadas) de cada plano es igual a un número integral de n longitudes de onda, este fenómeno es conocido como la ley de Bragg (**Ecuación 2**), para obtener

intensidad máxima esta condición debe ser satisfecha. Si no se satisface esta condición, las ondas presentarán interferencias destructivas que hará que ambas ondas sean anuladas, como resultado no habrá intensidad [73]. En la **Figura 16** se muestra un esquema de la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad (2)$$

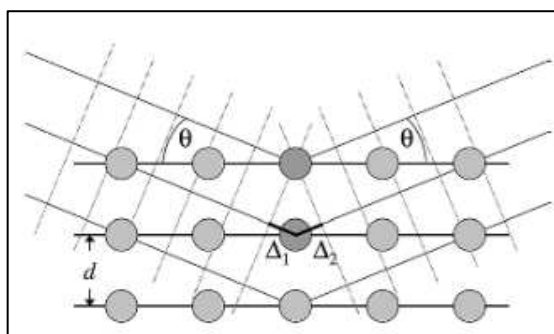


Figura 16. Visualización de la ley de Bragg [74]

2.1.9.2 Fisisorción de nitrógeno

Para conocer el área superficial disponible de un sólido poroso, usualmente se realiza por medio de la medición directa de la cantidad de gas adsorbido sobre la superficie del material a una temperatura dada en función de la presión P del gas en equilibrio con el sólido. La fisisorción de nitrógeno consiste en exponer un material poroso (adsorbente) a nitrógeno gaseoso (adsorbato) a una temperatura de 77 K y a una presión determinada, el sólido comienza a adsorber el gas debido a las fuerzas de atracción del tipo Van der Waals existentes entre las moléculas del gas y los átomos que componen la estructura

del sólido, el proceso es acompañado por un aumento de peso y un cambio en la presión. El proceso de adsorción continúa hasta alcanzar el estado de equilibrio en el sistema en el cual la presión P permanece constante y el peso ha alcanzado su valor máximo, posteriormente las moléculas del adsorbato son desorbidas de la superficie del sólido hasta alcanzar el equilibrio, dando lugar a las isothermas de adsorción.

En las isothermas de adsorción están contenida la información sobre el proceso descrito, la IUPAC determinó el criterio de clasificación de los diferentes tipos de isothermas que pueden ser obtenidos, clasificándolos del I al VI (**Figura 17**). Donde, la isoterma tipo I, denominada isoterma de Langmuir, es propia de materiales microporosos, la isoterma tipo II es característica de sólidos no porosos o macroporosos, la isoterma tipo III, es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente, en la práctica es poco común encontrar este tipo de isoterma, la isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos, se caracterizan por la presencia de un ciclo de histéresis que corresponde a la condensación capilar, la isoterma tipo V del mismo modo que la tipo III presenta interacciones débiles entre adsorbato y adsorbente, pero existe un ciclo de histéresis asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros, finalmente la isoterma tipo VI o escalonada es la menos común de todas, se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato [75].

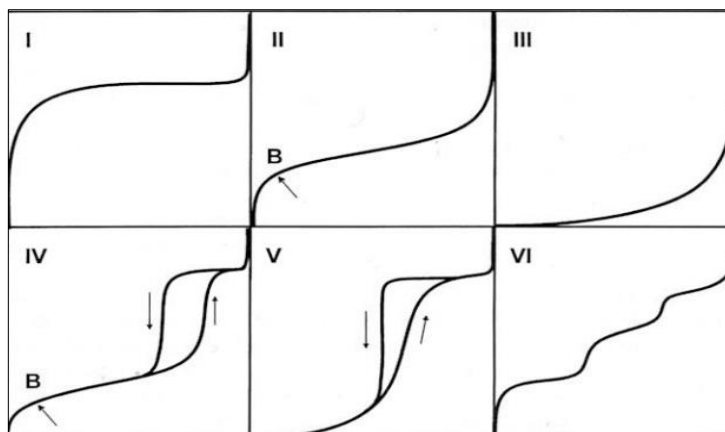


Figura 17. Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC [75]

2.1.9.3 Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

La absorción de radiación en el infrarrojo se aplica a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación, sólo en esas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interaccionar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión: una vibración de tensión, que supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre dos átomos, mientras que las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos:

tijereteo, balanceo, aleteo y de torsión, en la **Figura 18** se muestra el esquema de los diferentes movimientos vibracionales.

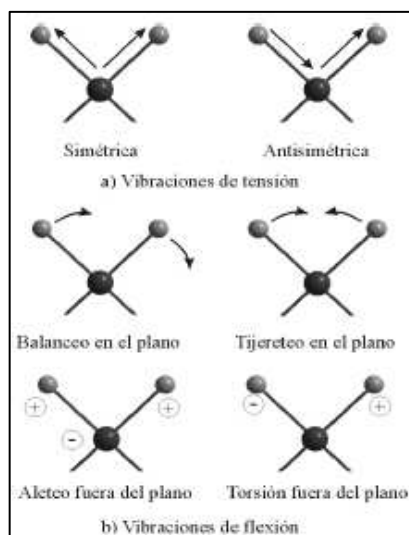


Figura 18. Tipos de vibraciones en IR, + y - significan movimiento fuera y dentro del plano respectivamente [76]

El espectro infrarrojo se obtiene por medio del paso de radiación infrarroja a través de la muestra del compuesto, la radiación infrarroja es un tipo de radiación electromagnética que se encuentra en el rango de longitud de onda de 10,000 - 250 cm^{-1} , donde se distinguen tres zonas, infrarrojo cercano (10,000 – 4000 cm^{-1}), infrarrojo medio (4000 – 400 cm^{-1}) e infrarrojo lejano (400 – 250 cm^{-1}). Un detector genera una gráfica del porcentaje de transmisión de radiación contra el número de onda (o longitud de onda) de la radiación transmitida. Al 100% de la transmisión, toda la energía de radiación pasa a través de la molécula, valores más bajos del porcentaje de transmisión significan que algo de la energía que pasaba a través de la molécula fue absorbido por el compuesto. Cada uno

de las bandas en el espectro IR representa la energía absorbida por dicha molécula a diferentes longitudes de onda [74].

2.1.9.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La microscopia electrónica de transmisión (TEM, de sus siglas en inglés) consiste en irradiar una fina película de muestra (no más de 100 nm de grosor, para que ésta sea transparente a los rayos X) con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, con una energía elevada de 100 KeV o superior. Como se muestran en la **Figura 19**, parte de estos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a las interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y rayos x, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología; composición estructura cristalina, etc). El TEM emplea la transmisión/ dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina.

Los electrones que se emplean en TEM para el análisis de la muestra son aquellos que la atraviesan, éstos pueden sufrir dispersión al interaccionar con esta (elástica o inelástica) o no experimentar cambio alguno en su trayectoria. De estos tres tipos de electrones, los dispersados elásticamente son los responsables de la formación de las imágenes de difracción, los no dispersados forman imágenes directas del material y los dispersados de forma inelástica son

los responsables del ruido de fondo presente en toda imagen de microscopia electrónica.

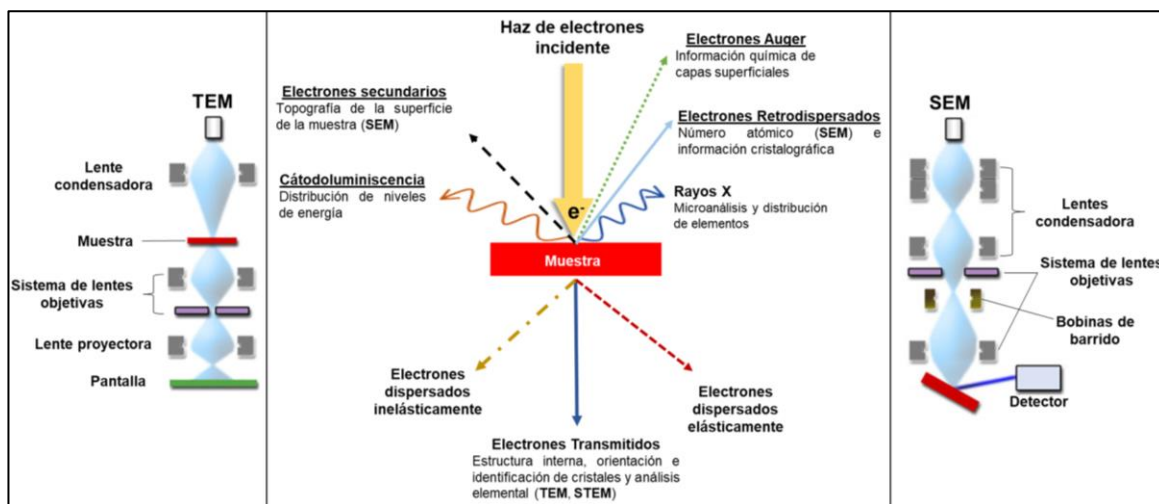


Figura 19. Esquema de los microscopios electrónicos de barrido y transmisión

2.1.9.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es similar al del TEM, las principales diferencias radican en cómo los haces de electrones se utilizan para analizar la muestra y cómo se convierten en imágenes. De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados, **Figura 19**. Los primeros son electrones de baja energía que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que

han interactuado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda, las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, de esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos y el resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra. Si la muestra no es buena conductora se acostumbra a recubrirla con una película delgada de oro o carbón para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada [75].

2.1.9.6 Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

La espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS por sus siglas en inglés) es una de las técnicas más importantes para el análisis elemental, debido a sus bajos límites de detección para la mayoría de los elementos, su alto grado de selectividad, buena precisión y exactitud. El principio de la técnica consiste en ionizar los elementos de una muestra por efecto de un plasma, un plasma es cualquier volumen de gas con parte de sus moléculas o

átomos ionizados, en estas aplicaciones, el plasma acoplado por inducción funciona como atomizador e ionizador. Estos iones producidos serán separados en base a su relación masa/carga, son enviados a un detector multiplicador de electrones, donde se evalúa su abundancia en la muestra. Generalmente los análisis cuantitativos se basan en curvas de calibración, en las cuales se grafica la relación entre el conteo de iones del analito y el conteo para un patrón interno en función de la concentración [77], se muestra un esquema de la técnica en la **Figura 20.**

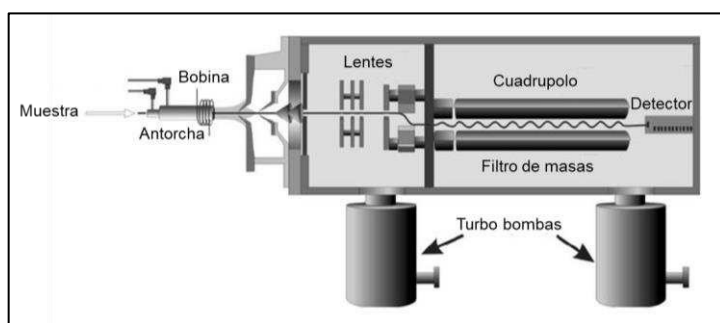


Figura 20. Esquema de un ICP-MS [78]

2.1.9.7 Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS)

La técnica de caracterización de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS por sus siglas en inglés), tiene una amplia área de aplicación que está limitada por las sustancias que son suficientemente volátiles para ser analizadas por cromatografía de gases. La técnica de GC-MS combina la capacidad de separación del cromatógrafo de gases con la

sensibilidad del espectrómetro de masas. Esta técnica consta de dos etapas, la cromatografía de gases GC y la espectrometría de masas MS, la primera consiste en la introducción en el equipo de una muestra gaseosa o líquida, que es volatilizada y arrastrada por un gas acarreador hacia una columna con polaridad definida, de acuerdo con las distintas polaridades de los compuestos que están presentes en la muestra, estos interactúan con la fase estacionaria de la columna y se separan de manera que el detector capta la señal de un compuesto a la vez, mostrando como resultado el tiempo de retención e intensidad, que está relacionada con la concentración, de cada uno, la GC sirve como sistema de introducción de la muestra en el espectrómetro de masas, donde se presenta la ventaja de introducir la muestra directamente en fase gaseosa y además los diferentes compuestos de la mezcla ya se encuentran separados, una vez en el MS los compuestos son ionizados y enviados a un detector donde son separados según su relación masa/carga y se calcula su abundancia en la muestra, de esta técnica se obtiene el cromatograma y el espectro de masas simultáneamente [79]. En la **Figura 21** se presenta un esquema del equipo de GC-MS.

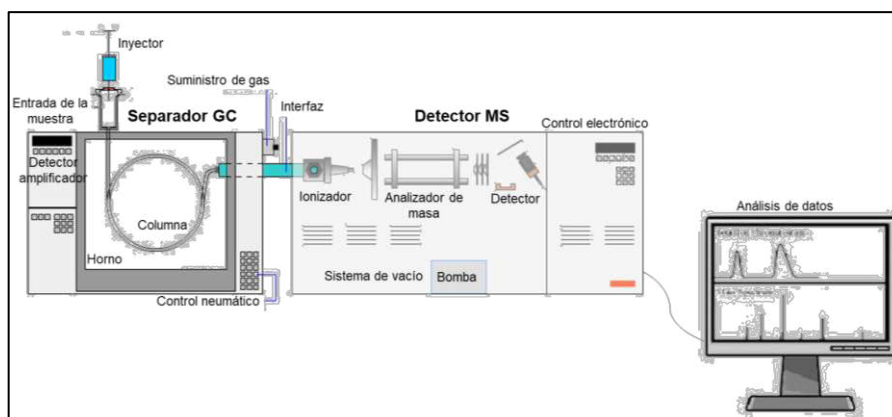


Figura 21. Esquema de un equipo de GC-MS [80]

2.1.10 Modelo de difusividad

Las reacciones catalíticas heterogéneas tienen lugar en las superficies internas y externas del catalizador. La transferencia de masa en este tipo de reacciones ocurre de dos formas, transporte externo, involucra difusión a hacia la capa límite que rodea la partícula catalítica, el transporte interno, que involucra la difusión hacia el interior de los poros del catalizador. Para correlacionar los datos experimentales de las zeolitas siendo usadas como soporte de catalizadores, se han usado modelos de transferencia de masa que tienen como objetivo obtener parámetros como la difusividad [81]. Se realiza un balance de envoltura de transferencia de masa al catalizador sólido en coordenadas esféricas, tomando un elemento de volumen de radio de espesor Δr . El balance de transferencia de masa se define en la **Ecuación 3** [82].

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 N_{Ar}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (N_{A\theta} \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial N_{A\phi}}{\partial \phi} \right) = R_A \quad (3)$$

La difusividad según la Ley de Fick dice que el flujo difusivo que atraviesa una superficie es directamente proporcional al gradiente de concentración, y puede obtenerse una primera aproximación de ésta, de manera general con el modelo de la película para una partícula de catalizador esférica, para la difusión interna hacia los poros de la zeolita [10]. La ley de Fick se define en la **Ecuación 4**.

$$N_A = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial r} \quad (4)$$

Donde N_A es el flujo molar del compuesto A en dirección radial, C es la concentración del compuesto A y D_{AB} es la difusividad efectiva del compuesto A en el material poroso. R_A es la tasa de desaparición del reactivo en la reacción química, que se define de manera general en la **Ecuación 5**.

$$-R_A = kC_A^\alpha \quad (5)$$

Donde k es la constante cinética que depende de la temperatura, α es el orden de la reacción y C_A es la concentración del reactivo.

CAPITULO III

3.1 Hipótesis

Las zeolitas desarrolladas siguiendo rutas de síntesis sin utilización de agentes directores de estructura, modificando sus variables de síntesis, son activas en la conversión catalítica de 5-HMF para la obtención de productos de alto valor.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar zeolitas por el método hidrotermal sin utilización de agentes directores de estructura para evaluar su desempeño en la obtención catalítica de productos de alto valor a partir de 5-HMF.

3.2.2 Objetivos Específicos

- Evaluar los factores tiempo de cristalización y relación silicio aluminio (Si/Al) en la ruta de síntesis de la zeolita faujasita.
- Caracterizar las zeolitas sintetizadas para determinar sus propiedades estructurales, texturales, químicas y morfológicas. Utilizando

técnicas analíticas difracción de rayos X (XRD), Microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y STEM), fisisorción de nitrógeno, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

- Evaluar el desempeño de la zeolita sintetizada como soporte de catalizador para la obtención de productos de alto valor a partir de 5-HMF, utilizando catalizadores bimetálicos (Pd-Ru y Pd-Pt) bajo condiciones de operación predeterminadas, empleando la técnica de caracterización de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS).
- Relacionar los datos experimentales obtenidos de las reacciones con modelos cinéticos y de transferencia de masa sencillos para observar el comportamiento de la reacción.

3.3 Aportación científica

Una de las aportaciones científicas de este estudio es la evaluación del desempeño de zeolitas sintetizadas por rutas sin utilización de agentes directores de estructura, donde se varían los factores tiempo de cristalización y la relación molar Si/Al, que tienen una gran influencia sobre las características finales de porosidad, área superficial y acidez del material [83], y de esta manera comprender y correlacionar el efecto de las propiedades específicas de la zeolita

en el comportamiento cinético de una reacción catalítica heterogénea. Esto se logró por medio de la metodología que consta de las siguientes etapas: 1) la síntesis sustentable de zeolita faujasita Y sin utilización de agentes directores de estructura, 2) la caracterización de sus diferentes propiedades morfológicas, texturales y fisicoquímicas. 3) se seleccionaron los materiales con las características más favorables para ser utilizados como soportes de catalizador, y con estos se prepararon catalizadores bimetálicos de Pd-Ru y Pt-Ru por el método de impregnación por humedad incipiente. 4) los catalizadores preparados fueron evaluados en una reacción con condiciones fijas con el fin de observar los efectos de las características de los diferentes catalizadores empleados, la reacción a evaluar es una conversión catalítica de 5-HMF para obtener productos de alto valor como el 5-acetoximetilfurfural (AcMF).

Si bien existen numerosos estudios sobre reacciones para la obtención de 5-HMF a partir de carbohidratos, donde es común el uso de zeolitas como soporte de catalizador, para reacciones de transformación de 5-HMF en sus diversos derivados, en la mayoría de estudios se reporta el uso de soportes de catalizador diferentes a la zeolita, debido a esto se presenta un terreno de oportunidad para explorar [34]. Es de interés en este proyecto de investigación desarrollar zeolitas con características físicas, morfológicas y estructurales adecuadas para aplicación en catálisis heterogénea, con base en los datos reportados en la literatura, evaluar su desempeño como soportes de catalizador en una reacción poco estudiada usando zeolitas, y finalmente lograr un entendimiento del

comportamiento cinético de conversión catalítica de 5-HMF y relacionarlo con las propiedades obtenidas del soporte zeolítico.

CAPITULO IV

4.1 Metodología

En el esquema de la **Figura 22** se muestran las etapas que constituyen esta investigación, la primera etapa consiste en la síntesis de las zeolitas, que se realizará variando los parámetros de síntesis tiempo de cristalización y relación Si/Al, la segunda etapa es la caracterización del material sintetizado por diferentes técnicas analíticas, la tercera y cuarta etapa consiste en la preparación de los catalizadores bimetálicos soportados en la zeolita sintetizada y su respectiva caracterización, por último la quinta etapa, consiste en la obtención de productos de alto valor como el AcMF, por medio de una reacción catalítica heterogénea, y una posterior estimación del coeficiente de difusividad por medio de un modelo de transferencia de masa. En cada una de las etapas se indican los reactivos, materiales, equipos y condiciones de caracterización, así como las condiciones a las cuales se realizaron las pruebas catalíticas.

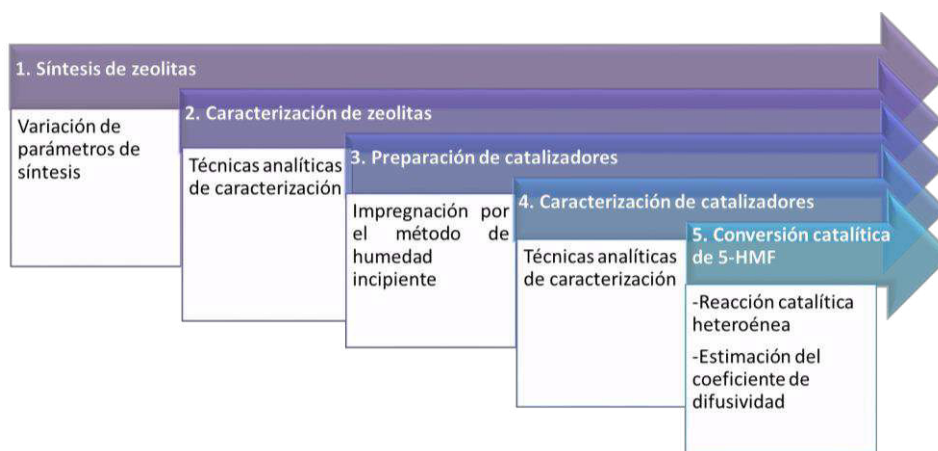


Figura 22. Esquema de la metodología de la investigación

4.1.1 Síntesis de zeolita

Se siguieron dos rutas de síntesis diferentes para la obtención de las zeolitas denominadas FAUJER y FAUY, la diferencia entre las dos rutas son los reactivos empleados y los tiempos de maduración y cristalización, así como la secuencia de las disoluciones para la preparación del gel de síntesis inicial. El propósito de estas síntesis fue observar el efecto de los diferentes factores que intervienen en la síntesis, en las propiedades estructurales, morfológica y fisicoquímicas finales de la zeolita.

4.1.1.1 Zeolita FAUJER

La síntesis de zeolita se realizó por el método hidrotermal, mezclando dos soluciones: (1) 33.3g de Sílice coloidal (Ludox HS-40, 40% p/p, Aldrich) como precursor de óxido de silicio, fue inicialmente disuelto en agua desionizada para obtener una concentración de 30% p/p, luego fue adicionado a una solución de 20.15g de NaOH (98%, Sigma-Aldrich) y 31.5g de agua desionizada. El gel resultante fue agitado hasta obtener una solución transparente. (2) 6.05g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%, Aldrich) como precursor de óxido de aluminio, se disolvió en 18.5g de agua desionizada, para posteriormente ser adicionada a la solución (1). El gel resultante fue mezclado en un agitador magnético durante una hora a 600 rpm. Finalmente se obtuvo una solución transparente con composición $5\text{Na}_2\text{O} : 0.16\text{Al}_2\text{O}_3 : 4.4\text{SiO}_2 : 85\text{H}_2\text{O}$, relación molar $\text{Si}/\text{Al}=13.75$, ésta fue puesta en recipientes de teflón en el horno a 65°C durante 24, 48, 72 y 96 h para

cristalización. El producto resultante fue lavado con agua desionizada y centrifugado durante 7 minutos a 12000rpm, y posteriormente secado en el horno a 65°C por 24h. Se obtuvieron los materiales presentados en la **Tabla 1**, donde se describen las condiciones de síntesis para cada material.

Tabla 1. FAUJER sintetizada

Muestra	Relación molar Si/Al (Gel de síntesis)	Tiempo de Cristalización
FAUJER48h	13.75	48 horas
FAUJER72h	13.75	72 horas
FAUJER96h	13.75	96 horas

4.1.1.2 Zeolita FAUY

La síntesis de zeolita se realizó por el método hidrotermal, mezclando dos soluciones: (1) $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (98%, Aldrich) como precursor de óxido de aluminio, se disolvió en una solución de NaOH (98%, Sigma-Aldrich) y agua desionizada. (2) Sílice coloidal (Ludox HS-40, 40% p/p, Aldrich) como precursor de óxido de silicio, fue adicionado a la solución (1). El gel resultante fue puesto en un agitador magnético durante 24h 600rpm. Finalmente se obtuvo una solución lechosa ("Milky solution") con composición $5\text{Na}_2\text{O} : \text{X} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 : 4.4\text{SiO}_2 : 85\text{H}_2\text{O}$, ésta fue puesta en recipientes de teflón en el horno a 100 °C durante 4, 6 y 8 horas para la cristalización. El producto resultante fue centrifugado, lavado con agua desionizada y secado en el horno a 65°C por 24h. La síntesis se realizó con 3 diferentes relaciones molares Si/Al (4,5 y 6) en el gel de síntesis. En la **Figura 23**

se muestra un esquema de la etapa de síntesis de zeolita. Se obtuvieron los materiales presentados en la **Tabla 2**, donde se describen las condiciones de síntesis para cada material.

Tabla 2. FAUY sintetizada

Muestra	Relación molar Si/Al (Gel de síntesis)	Tiempo de Cristalización
Y-4-4h	4	4 horas
Y-4-6h		6 horas
Y-4-8h		8 horas
Y-5-4h	5	4 horas
Y-5-6h		6 horas
Y-5-8h		8 horas
Y-6-4h	6	4 horas
Y-6-6h		6 horas
Y-6-8h		8 horas

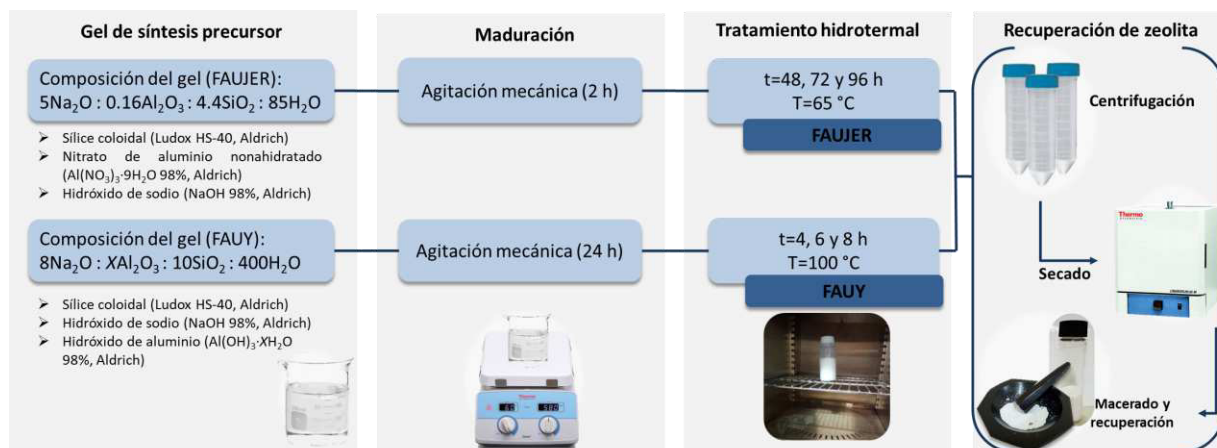


Figura 23. Esquema de síntesis de zeolita

4.1.2 Caracterización de las zeolitas sintetizadas

Se utilizaron diferentes técnicas analíticas para caracterizar las diferentes propiedades del material.

4.1.2.1 Difracción de rayos X

La caracterización por difracción de rayos X (XRD) se llevó acabo para identificar la estructura cristalográfica y establecer las fases cristalinas presentes en el material así como su pureza. Para esto se empleó un equipo marca Siemens, modelo D5000, serie E04-0012. El equipo fue operado con una corriente de aceleración de 25 mA, un voltaje de aceleración de 35 kV, una fuente de radiación correspondiente al Cu K α ($\lambda=1.5406$ Å). Las condiciones de operación durante las pruebas fueron escala dos Teta (2θ) empezando en 5° y finalizando en 50° , tamaño de paso $0.020^\circ/\text{min}$ y tiempo de paso 4 segundos, temperatura 25°C .

Se estimó el tamaño de cristalito de cada una de las zeolitas sintetizadas, empleando la ecuación de Scherrer (**Ecuación 6**) [84].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6)$$

Donde K es el factor de forma adimensional, su valor es cercano a la unidad (típicamente para zeolitas se utiliza 0.94), λ es la longitud de onda de rayos X de radiación Cu $K\alpha$ (0.154 nm), β es el ancho a la mitad de la altura del pico de difracción de la muestra en radianes (FWHM por sus siglas en inglés), θ es la posición del pico de difracción y D es el tamaño de cristalito en nm.

4.1.2.2 Fisisorción de nitrógeno

La caracterización por la técnica de fisisorción de nitrógeno se empleó para conocer el tipo de porosidad existente en el material así como su área superficial por el método BET (Brunauer – Emmet - Teller), volumen de poro y distribución del tamaño de poro en el catalizador por el método BJH (Barret - Joyner - Halenda). Las muestras fueron analizadas en un equipo Micromeritics Gemini 2360. Previo al procedimiento experimental, se realizó una desgasificación a 170 °C durante 2 h, se empleó nitrógeno (N_2) como adsorbato y como adsorbente la zeolita sin metales, la adsorción se llevó a cabo a 77 K.

Se realizó el análisis de t -plot para conocer el volumen de microporo y el área superficial externa de las zeolitas sintetizadas, esto se logró por medio del cálculo del espesor medio de una capa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente (t), empleando la ecuación de Boer (**Ecuación 7**) [85], el análisis se realizó en el rango de $0.05 < p/p_0 < 0.35$.

$$t(\text{nm}) = \left[\frac{13.9}{0.034 - \log \frac{P}{P_0}} \right]^{1/2} * (0.1) \quad (7)$$

4.1.2.3 Espectroscopia Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

La caracterización por espectroscopia FTIR se empleó para identificar los grupos funcionales presentes en superficie. Los análisis se realizaron haciendo un barrido sobre los polvos de 500 a 4000 cm^{-1} por reflectancia difusa utilizando una celda de ATR con 32 exploraciones y una resolución de 4 cm^{-1} , se empleó KBr como blanco. El equipo empleado fue de marca Perkin-Elmer, modelo Spretum One.

4.1.2.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La caracterización por SEM se empleó para conocer la morfología y distribución de tamaño de partícula de las zeolitas sintetizadas. Las muestras a analizar fueron depositadas en películas adhesivas de carbón y recubiertas con oro. Los análisis se realizaron en un microscopio de haz de iones enfocado (Focused ion Beam, FIB), FEI Helios Nanolab 600 operado con un voltaje de aceleración en el rango 350V – 30kV.

4.1.2.5 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX)

La caracterización por espectroscopia EDX se empleó para conocer la composición elemental en la superficie de esta manera estimar la relación molar de Si/Al, por medio de análisis puntuales y mapeos en varias áreas de la muestra, los análisis se realizaron en un equipo HITACHI SU-70 operando con un voltaje de aceleración en el rango 0.5 – 30kV, acoplado un sistema EDX X-MaxN 50 Silicon Drift Detector de OXFORD instruments.

4.1.3 Preparación de catalizadores

Se prepararon catalizadores bimetálicos soportados en zeolita mediante impregnación por el método de humedad incipiente. Se utilizaron las siguientes sales, nitrato de paladio ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), cloruro de rutenio ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) y ácido cloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como sales precursoras de Pd, Ru y Pt respectivamente. A continuación se describen las etapas en las que consiste la impregnación por el método de humedad incipiente:

4.1.3.1 Impregnación

El método consistió en disolver las sales metálicas en agua destilada, para obtener la solución impregnante, se adicionó la zeolita y se puso en un agitador magnético durante 24 y 44h a 600rpm, esto para favorecer el contacto entre los

poros de la zeolita y la solución impregnante, y transferir por difusión los metales hacia la superficie del material. Posteriormente se filtró con una bomba de vacío y papel filtro #42.

4.1.3.2 Secado

Se secó en el horno a 90 °C durante aproximadamente 6h, esto para remover el líquido que permanece en el interior de los poros y cristalizar la sal metálica en la superficie de la zeolita, se recuperó el catalizador del papel filtro cuidadosamente.

4.1.3.3 Activación por calcinación y reducción

Los catalizadores preparados se calcinaron en una mufla a 500°C, con una tasa de calentamiento de 10 °C/min, con escalones de una hora cada 100°C. Una vez calcinados, los catalizadores fueron activados por medio de una reducción a 500 °C en una atmósfera de hidrógeno (H₂), empleando un flujo de hidrógeno (30% v/v H₂ y 70% v/v N₂) de 100 mL/min [86].

En la **Figura 24** se muestra un esquema de la etapa de preparación de catalizadores.



Figura 24. Esquema de la etapa de preparación de catalizadores

4.1.4 Caracterización de los catalizadores

4.1.4.1 Microscopia electrónica de transmisión y de barrido (STEM)

La caracterización por STEM se empleó para conocer la distribución de las nano partículas metálicas de catalizador sobre la superficie de la zeolita y para conocer la distribución de tamaños de las mismas, también se empleó la espectroscopia (EDX) integrada en el equipo para estimar la concentración de metales en la superficie, se realizaron los análisis en diferentes regiones de la muestra empleando el modo mapeo. El análisis se llevó a cabo en un microscopio JEOL 2100F Field emisión con voltaje de aceleración de 200 kV, acoplado a un EDX marca INCAx-sight de OXFORD Instruments con detector de 50 mm³. Las muestras fueron dispersadas en cloroformo y depositadas en rejillas de cobre recubiertas con carbón para su análisis.

4.1.4.2 Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

La caracterización por ICP-MS se realizó para determinar la concentración final de los metales Pd, Ru y Pt en los catalizadores preparados. Se realizó un pretratamiento a los catalizadores que consistió en una digestión ácida, llevada a cabo siguiendo la metodología del departamento de ciencias geológicas de la Universidad de Durham.

La metodología consistió en la homogenización de 100 mg de material por medio de maceración en un mortero de ágata, seguido de la preparación de la muestra con una mezcla de 1 mL de ácido nítrico (HNO_3 69 % p/p) y 4 mL de ácido fluorhídrico (HF 40 % p/p), esta mezcla fue calentada a 150 °C durante 48 h en un recipiente sellado y luego evaporada durante 3 h. Posteriormente se adicionó 1 mL de HNO_3 y fue puesto en calentamiento a 150 °C nuevamente durante aproximadamente 45 min hasta evaporación. Se adicionaron 2.5 mL de HNO_3 concentrado a la muestra semi-seca junto con 15 mL de agua ultra pura Tipo I (18 M Ω .cm), las muestras fueron calentadas nuevamente a 150 °C en un recipiente sellado durante toda la noche, y una vez enfriada la muestra fue diluida con agua ultra pura hasta completar 50 mL de solución, las muestras fueron diluidas a 10 partes para ser analizadas [87], se presenta un esquema se presenta en la **Figura 25**. Los análisis se llevaron a cabo en un Thermo XSERIES2, fast scanning high resolution ICP-MS.

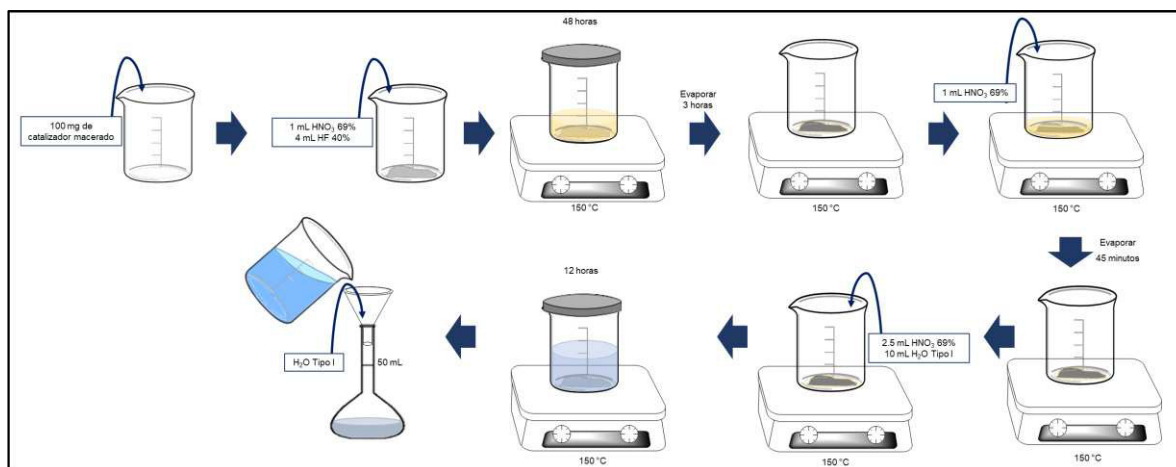


Figura 25. Esquema de la metodología de digestión ácida (basado en [87])

4.1.5 Conversión catalítica de 5-HMF

Se llevó a cabo una reacción para la transformación catalítica de 5-HMF en un reactor por lotes, se empleó 0.05 g de 5-HMF (98% p/p, Fluorochem), 20 mL de tetrahidrofurano (THF, 99.9% p/p, Aldrich) como solvente, 1.2 g de ácido fórmico (96% p/p, Aldrich) y 0.07 g de ácido clorhídrico (~37% p/p, Fisher Scientific) como medio acidificante [88].

La reacción se llevó a cabo bajo condiciones de temperatura de 70°C , agitación constante de 380 rpm durante de 24 h, estas condiciones fueron determinadas con base en estudios realizados dentro del grupo de investigación [86], así como datos de la literatura [30].

En la **Figura 26** se muestra un esquema el montaje experimental utilizado para llevar a cabo las reacciones.

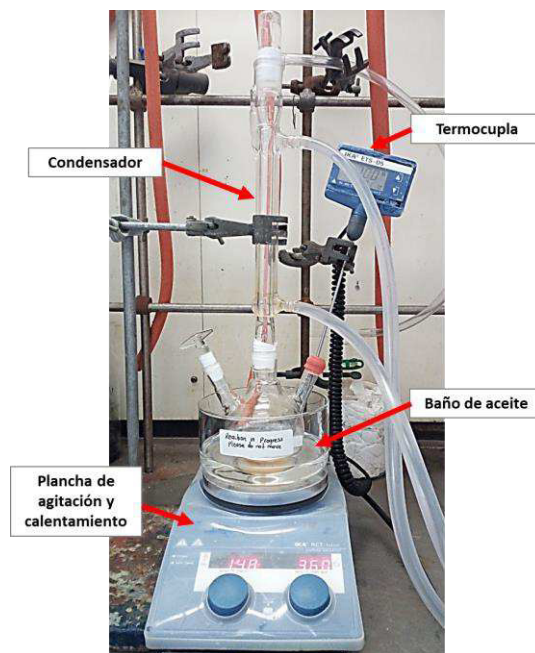


Figura 26. Montaje experimental, reactor por lotes

4.1.5.1 Caracterización de los productos de reacción

Los productos de la reacción fueron analizados por medio de un cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas (CG-MS), en un equipo Shimadzu QP2010-Ultra GC EI/CI cuadrupolo MS, que opera a 70 eV, se utilizó una columna Rxi-5Sil MS (0.15 μm x 10 m x 0.15 mm). La temperatura inicial fue de 45 °C y se mantuvo por 6 min, seguido por una rampa de calentamiento 7 °C/min hasta 50 °C, manteniéndose a 50 °C por 3 min, finalmente se tuvo una rampa de 10 °C/min hasta 110 °C donde se mantuvo durante 3 min.

Se realizó un análisis con estándares de 5-HMF, 2,5-DMF, THF y 5-MF, con concentraciones conocidas y se obtuvieron los siguientes tiempos de retención,

el 5-HMF eluyó a 3.79 min, el 2,5-DMF a 1.19 min, el 5-MF a 2.76 min y el THF a 4.12 min. Las conversiones y selectividades se calcularon por medio de las **Ecuaciones 8 y 9** [29], donde n son las moles del compuesto.

$$\text{Conversión} = \frac{n_{5\text{-HMF reaccionado}}}{n_{5\text{-HMF inicial}}} \times 100 = \left(1 - \frac{n_{5\text{-HMF final}}}{n_{5\text{-HMF inicial}}} \right) \times 100 \quad (8)$$

$$\text{Selectividad}_i = \frac{n_i}{n_{5\text{-HMF reaccionado}}} \times 100 = \frac{n_i}{n_{5\text{-HMF inicial}} - n_{5\text{-HMF final}}} \times 100 \quad (9)$$

4.1.6 Evaluación del modelo de difusividad

Una vez analizados los productos de la reacción, se eligió el catalizador con mejor desempeño con base en los resultados obtenidos de conversión de 5-HMF y selectividad hacia los productos de interés, el material utilizado fue la zeolita Y.5.8h. Se llevó a cabo una reacción empleando este catalizador, durante el transcurso de la reacción se tomaron alícuotas en el tiempo (0.75, 1.5 4.5 y 24 h) y se analizarán por CG-MS para determinar el cambio de la concentración de 5-HMF en el tiempo.

Con los datos experimentales obtenidos se modelaron a partir de la ecuación de la velocidad de reacción (**Ecuación 5**), cinéticas de reacción de primer, segundo y tercer orden ($\alpha=1, 2$ y 3), para determinar la constante cinética

(k) con el modelo que presente el mejor ajuste con los datos experimentales. Se realizó una modificación a la expresión con el fin de involucrar la relación entre el volumen de reactivo y la masa de catalizador sólido, debido a que se trata de una reacción catalítica heterogénea (**Ecuación 10**).

$$-\frac{V_{\text{Sol}}}{W_{\text{Cat}}}R_A = kC_A^\alpha \Rightarrow -\beta R_A = kC_A^\alpha \Rightarrow -R_A = \frac{k}{\beta}C_A^\alpha \quad (10)$$

Donde β es la relación de volumen de solución y masa de catalizador. Posteriormente se evaluó el modelo de transferencia de masa de acuerdo al modelo descrito en la sección **2.1.10**, el modelo se desarrolló bajo las siguientes consideraciones, partícula zeolita esférica, el gradiente de concentración se presenta únicamente en la coordenada radial. Como consideraciones para las condiciones iniciales y de frontera se tiene en cuenta que en el centro de la partícula no hay cambio de la concentración respecto al radio, en la superficie de la partícula la concentración es la concentración de la superficie C_{As} y en un tiempo inicial la concentración es la concentración inicial C_{A0} .

Finalmente se estimó el coeficiente de difusividad del reactivo en el catalizador. Se contrastaron los modelos cinético y de transferencia de masa con los datos experimentales y determinó el comportamiento de la reacción.

CAPÍTULO V

5.1 Resultados y discusión

5.1.1 Síntesis de zeolitas

5.1.1.1 Zeolita FAUJER

Se realizó la síntesis de zeolita de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección **4.1.1.1** de la metodología.

5.1.1.2 Zeolita FAUY

Se realizó la síntesis de zeolita de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección **4.1.1.2** de la metodología.

Las diferencias en las rutas de síntesis de las dos zeolitas preparadas se radican en los tiempos de maduración y de cristalización. La etapa de maduración es más rápida para la zeolita FAUJER con solo 2 horas, mientras que para la zeolita FAUY son 24 horas. Sin embargo en la etapa de cristalización se tienen tiempos relativamente cortos de hasta 8 h para la FAUY y de hasta 96 h para la FAUJER.

La zeolita FAUY presenta una ventaja frente a la FAUJER ya que permite acortar tiempos de síntesis que se traduce en un ahorro energético.

5.1.2 Caracterización de zeolitas sintetizadas

A continuación se presentan las diferentes caracterizaciones realizadas a las zeolitas FAUJER y FAUY sintetizadas.

5.1.2.1 Difracción de Rayos X

5.1.2.1.1 Zeolita FAUJER

En la **Figura 27** se muestran los patrones de difracción de rayos X para las zeolitas FAUJER sintetizadas con relación molar Si/Al=13.75, temperatura de cristalización de 65°C y tiempos de cristalización de 48, 72 y 96h. Se puede observar que las zeolitas FAUJER48h y FAUJER72h sintetizadas tienen menor grado de cristalinidad que el material sintetizado a 96 h. Se evidenciaron picos que corresponden a la fase sodalita (SOD) en FAUJER72h y algunos picos correspondientes a la fase zeolita faujasita para FAUJER48h. Sin embargo, la zeolita FAUJER96h sintetizada presentó una fase de zeolita faujasita con alto grado de cristalinidad y los patrones coinciden con la tarjeta JCPDS 039-1380 de la zeolita faujasita Y cúbica. Si bien se alcanza la fase cristalina deseada, el tiempo de síntesis es muy largo e implica un mayor gasto energético, comparado con síntesis más cortas como la de la FAUY.

Según la ecuación de Sherrer (**Ecuación 6**) el tamaño promedio de cristalito está directamente relacionada con el ancho del pico característico que se utiliza para el cálculo, y este a su vez está relacionado con la intensidad. Se calculó el tamaño de cristalito promedio de las zeolitas sintetizadas y se obtuvieron tamaños promedio de 38.69, 42.44 y 59.93 nm para las zeolitas FAUJER48h, FAUJER72h y FAUJER96h respectivamente, puede observarse una tendencia de crecimiento del tamaño de cristalito con el tiempo de cristalización, sin embargo, esta relación no es representativa ya que las fases de las zeolitas no son las mismas y para el caso de FAUJER48h no es totalmente cristalina.

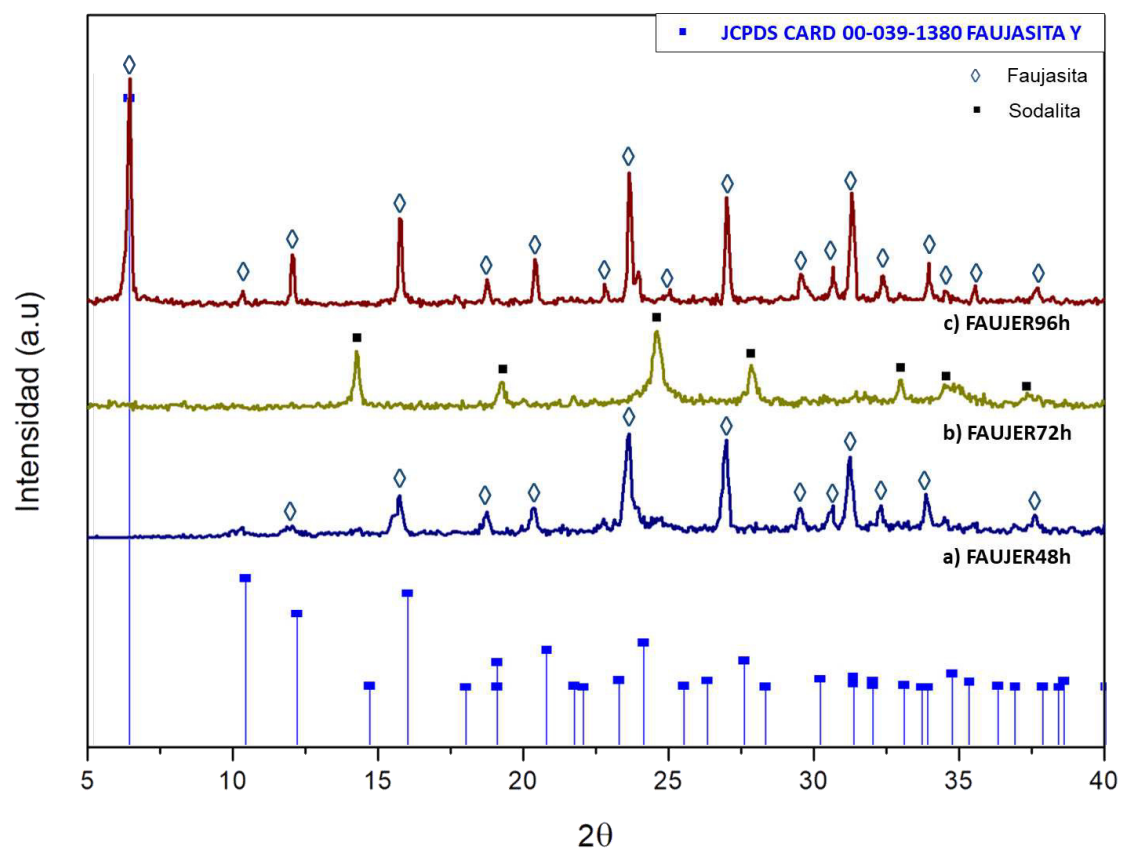


Figura 27. Difractograma de zeolita FAUJER sintetizada bajo condiciones: $T=65^{\circ}\text{C}$, relación $\text{Si/Al}=13.75$ y tiempo de cristalización a) 48 horas, b) 72 horas y c) 96 horas

5.1.2.1.2 Zeolita FAUY

En la **Figura 28** se muestran los patrones de difracción de rayos X para las zeolitas FAUY sintetizadas con relación molar Si/Al=4, temperatura de cristalización de 100°C y tiempos de cristalización de 4, 6 y 8h. Se puede observar que los patrones corresponden con la tarjeta JCPDS 039-1380 de la zeolita faujasita Y cúbica. Sin embargo, existe una fase presente que podría corresponder a la Levina (LEV) en el ángulo $2\theta=8.5$ para los diferentes tiempos de cristalización, esta fase LEV está conformada por SBU tipo D6R, los cuales también están presentes en la estructura de la faujasita [48].

Se observa una alta cristalinidad de la fase faujasita con intensidades y ancho de picos diferentes, lo que indica diferencias en el tamaño de cristalito promedio. Se calculó el tamaño de cristalito promedio y se obtuvieron valores de 52.25, 59.62 y 62.12 nm para las zeolitas Y-4-8h, Y-4-6h y Y-4-4h respectivamente, donde se aprecia un decrecimiento del tamaño de cristalito con el aumento del tiempo de cristalización, esta tendencia no es completamente válida, ya que no se presenta una fase pura de zeolita faujasita y la otra fase de Levina puede afectar el crecimiento del cristalito.

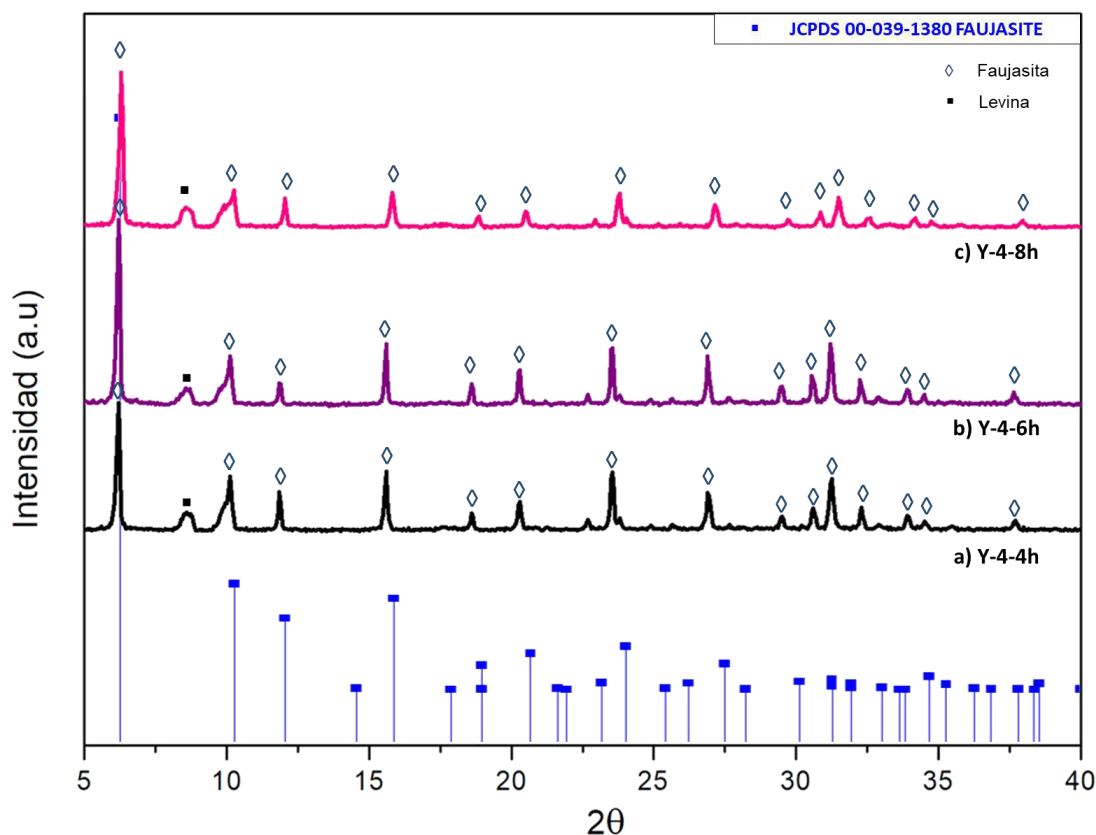


Figura 28. Difractograma de zeolita FAUY sintetizada bajo condiciones: $T=100^{\circ}\text{C}$, relación $\text{Si/Al}=4$ y tiempo de cristalización a) 4 horas, b) 6 horas y c) 8 horas

En la **Figura 29** se muestran los patrones de difracción de rayos X para las zeolitas FAUY sintetizadas con relación molar $\text{Si/Al}=5$, temperatura de cristalización de 100°C y tiempos de cristalización de 4, 6 y 8h. Los patrones corresponden a una fase única de faujasita Y con alto grado de cristalinidad, que coincide con la tarjeta JCPDS 039-1380 de la zeolita faujasita Y cúbica.

Se puede observar que incluso con el tiempo de cristalización más corto se obtiene la fase de faujasita deseada con un alto grado de cristalinidad. Las intensidades y ancho de los picos son similares en los diferentes tiempos de cristalización, por lo que se puede esperar obtener tamaños de cristalito similares.

Para las zeolitas Y-5-4-h, Y-5-6h, Y-5-8h, se obtuvieron tamaños de cristalito de 62.43, 47.45, 69.27 nm respectivamente, no presentan una tendencia definida, esto puede deberse a las distintas condiciones de síntesis utilizadas, sin embargo los valores de tamaño de cristalito se encuentran dentro del rango reportado para zeolitas faujasita [89].

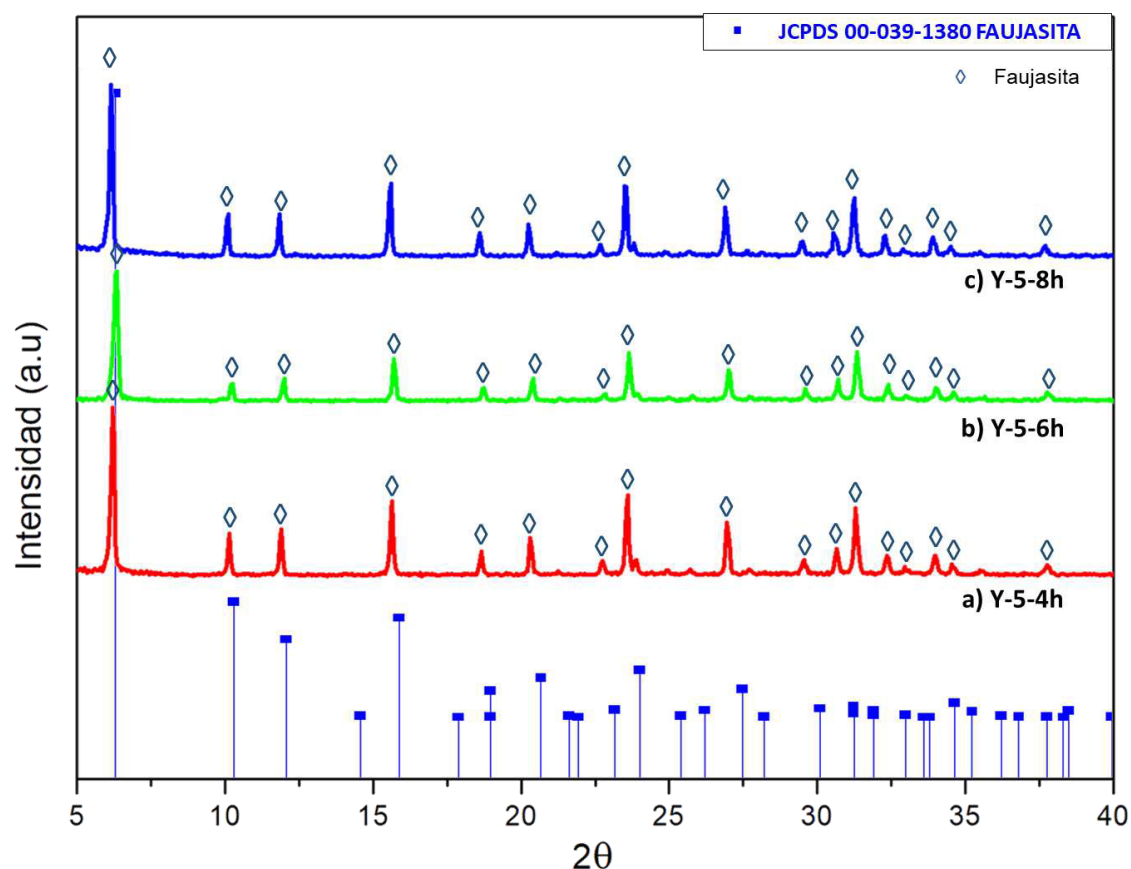


Figura 29. Difractograma de zeolita FAUY sintetizada bajo condiciones: $T=100^{\circ}\text{C}$, relación $\text{Si}/\text{Al}=5$ y tiempo de cristalización a) 4 horas, b) 6 horas y c) 8 horas

Finalmente en la **Figura 30** se muestran los patrones de difracción de rayos X para las zeolitas FAUY sintetizadas con relación molar $\text{Si}/\text{Al}=6$, temperatura de cristalización de 100°C y tiempos de cristalización de 4, 6 y 8h.

Se observa una fase única de faujasita con alto grado de cristalinidad para los diferentes tiempos de cristalización, los patrones coinciden también con la tarjeta JCPDS 039-1380 de la faujasita Y cúbica. Se observan diferencias en las intensidades y ancho de los picos de difracción, lo que indica diferencias en el tamaño de cristalito de las muestras.

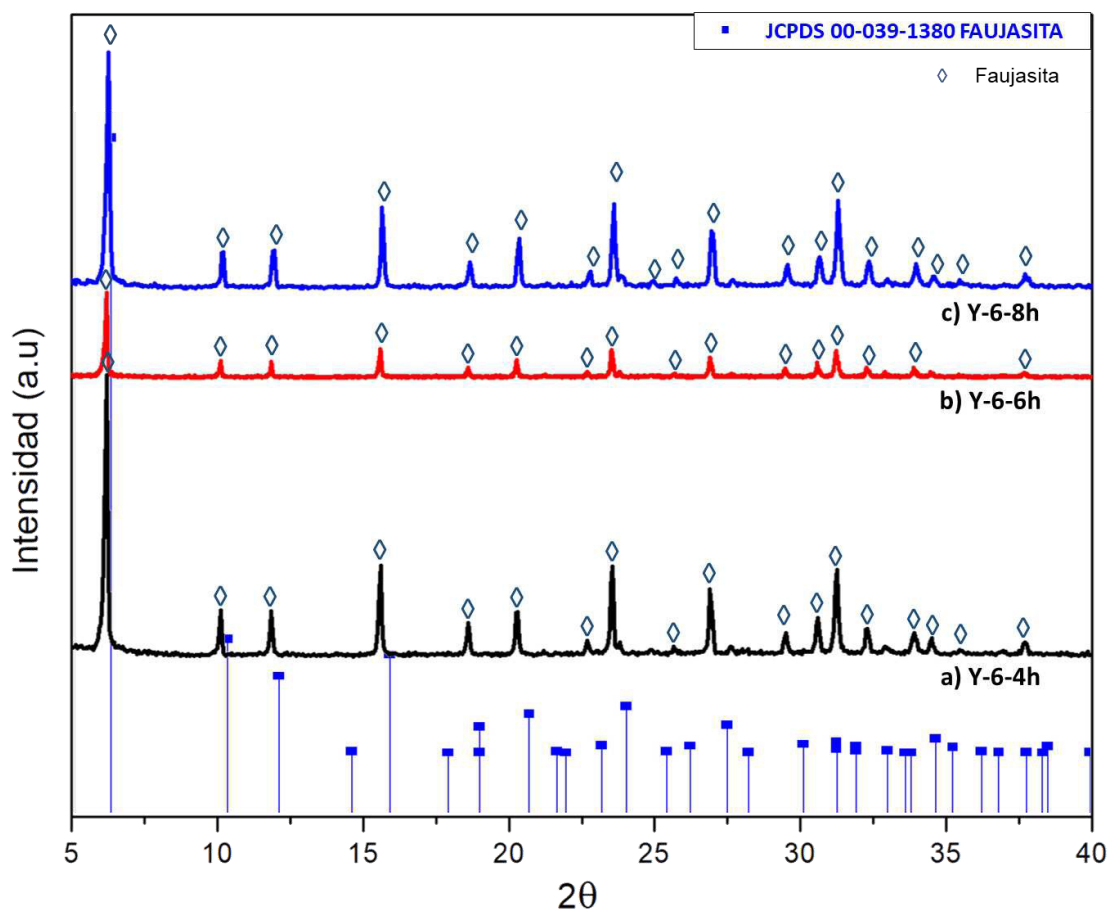


Figura 30. Difractograma de zeolita FAUY sintetizada bajo condiciones: $T=100^\circ\text{C}$, relación Si/Al=6 y tiempo de cristalización a) 4 horas, b) 6 horas y c) 8 horas

Para las zeolitas Y-6-4h, Y-6-6h e Y-6-8h se obtuvieron tamaños de cristalito de 75.78, 90.96 y 58.75 nm respectivamente, tampoco presentan una tendencia definida, al igual que las zeolitas Y-5-xh esto puede deberse a las distintas

condiciones de síntesis utilizadas y sus valores de tamaño de cristalito se encuentran dentro del rango reportado para zeolitas faujasita [89].

En la literatura se reporta la relación de tamaño de cristalito con diferentes parámetros de síntesis como la alcalinidad del gel de síntesis, tiempo de maduración y cristalización, así como la temperatura, donde pequeñas modificaciones en estos pueden ocasionar variaciones significativas en el tamaño del cristalito [90], por lo que las diferencias observadas y la falta de tendencia puede ser debido a diferencias en la composición del gel, que a pesar de ser el mismo para cada grupo de relación Si/Al sintetizado, pueden existir variaciones durante la cristalización.

5.1.2.2 Espectroscopia FT-IR

Las vibraciones de las estructuras cristalinas de las zeolitas, compuestas por los tetraedros TO_4 ($T=Si$ o Al), presentan sus bandas típicas en las regiones de IR medio y lejano, donde se pueden distinguir dos tipos, vibraciones internas y externas de los tetraedros, que hacen referencia a las vibraciones de los tetraedros que conforman las unidades de construcción (PBU y SBU) y a las vibraciones entre éstas [91]. Particularmente para la zeolita faujasita Y las regiones donde se presentan las bandas características son las siguientes: vibraciones de estiramientos asimétricas, entre $1200 - 950\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a los enlaces externos de los tetraedros O-T-O (entre tetraedros) y entre $1150 -$

1050 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento internas de los tetraedros O-T-O (al interior de los tetraedros). Se presentan vibraciones de estiramiento simétricas entre 720 – 650 cm^{-1} correspondientes a los enlaces internos los tetraedros O-T-O y entre 820 - 750 cm^{-1} correspondientes a los enlaces externos de los tetraedros. Las vibraciones de doblamiento del enlace T-O de los tetraedros TO_4 se presentan entre 500 – 420 cm^{-1} [92]. La faujasita presenta estructuras del grupo DR6 (“double 6-membered rings” o anillos dobles de 6 átomos T) y presentan SR4 (“single 4-membered rings” o anillos individuales de 4 átomos T), adicionalmente la faujasita presenta anillos individuales de 6 (SR6) y 12 (SR12) átomos, en la **Figura 31** se muestra el esquema del espectro FTIR con las bandas características de la zeolita faujasita Y [93].

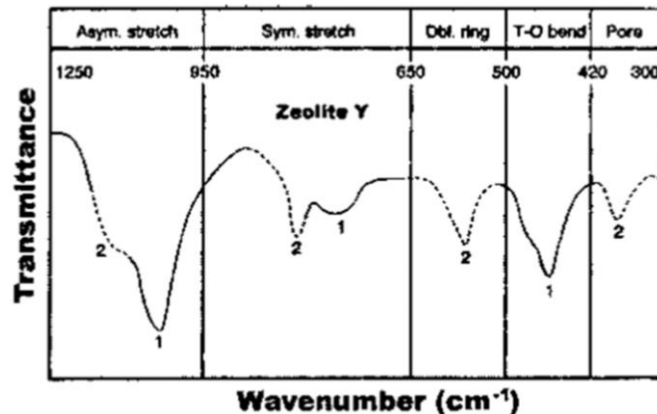


Figura 31. Vibraciones características de la zeolita Y [91]

5.1.2.2.1 Zeolita FAUJER

En la **Figura 32** se presenta el espectro FTIR en la región de IR cercano y medio (4000 – 650 cm^{-1}), donde se pueden observar las bandas 3000 - 3600

cm^{-1} correspondientes a los estiramientos de los enlaces del grupo OH debido al agua fisisorbida y quimisorbida, tanto en la superficie del material como en los poros del mismo, se presenta una banda en 1650 cm^{-1} que corresponde a la vibración de doblamiento del agua. Se presentan dos bandas en 1100 y 1023 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de estiramiento asimétrico interior de los tetraedros TO_4 que se agudiza conforme el material se vuelve más cristalino, en 760 y 690 cm^{-1} se encuentran las bandas correspondientes al estiramiento simétrico de los tetraedros TO_4 particularmente los del grupo S4R. Las bandas que se encuentran entre $650 - 500 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones de los tetraedros del grupo D6R e incluso de anillos con más átomos (8 o 12 átomos T) [94].

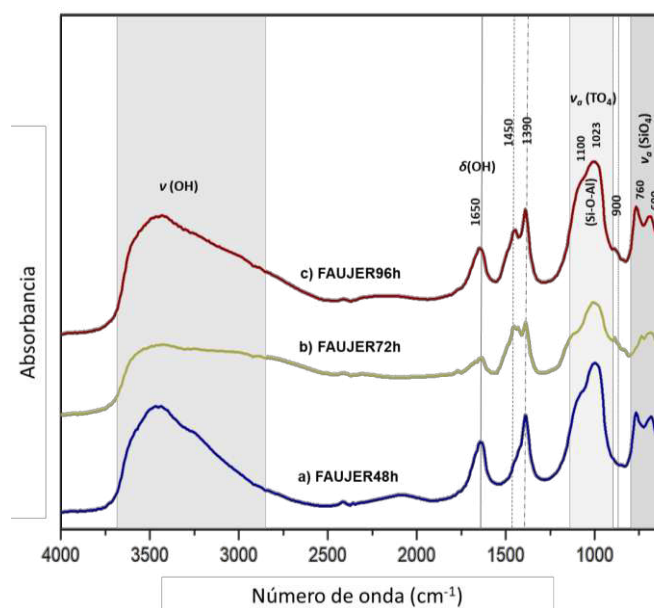


Figura 32. Espectro FT-IR de zeolita FAUJER sintetizadas bajo condiciones: $T=65^{\circ}\text{C}$, relación $\text{Si}/\text{Al}=3$ y tiempo de cristalización a) 48 horas, b) 72 horas y c) 96 horas

La zeolita FAUJER96h fue la única que presentó una fase cristalina pura de zeolita faujasita de acuerdo con los difractogramas de la **Figura 27**

presentados en la sección 5.1.2.1.1, para FAUJER48h y FAUJER72h, no se observan las bandas características de las zeolita faujasita, debido a que el material presenta bajo grado de cristalinidad y para el caso de FAUJER72h es una fase de zeolita SOD que es diferente a la FAU.

5.1.2.2.2 Zeolita FAUY

En las **Figura 33**, se presentan los espectros de FTIR correspondientes a las zeolitas FAUY sintetizadas con relación Si/Al=4 durante 4, 6 y 8 h, se tienen algunas de las bandas características de la faujasita Y, como las de estiramiento asimétrico de los tetraedros TO₄ entre 1000 – 1150 cm⁻¹, se presentan tres bandas en 770, 733 y 709 cm⁻¹ que son características de la estructura de la zeolita LEV, la cual es la otra fase presente en estas zeolitas sintetizadas.

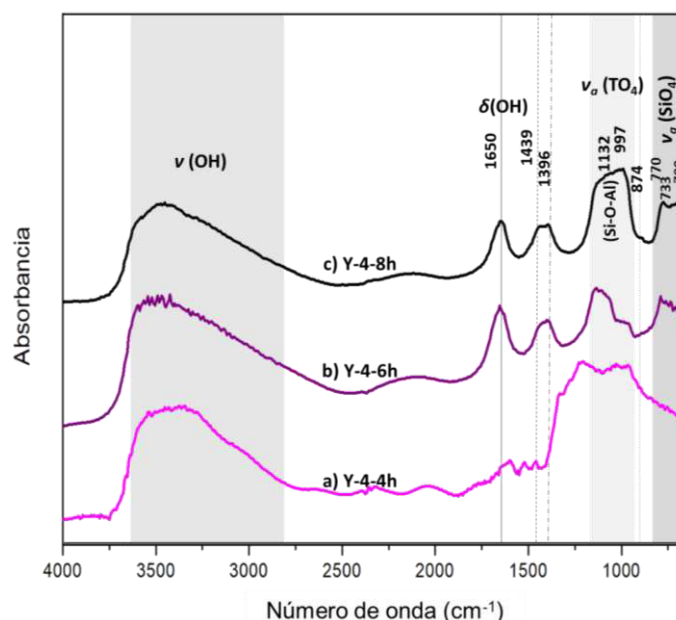


Figura 33. Espectro FT-IR de zeolita FAUY sintetizadas bajo condiciones: $T=100^{\circ}\text{C}$, relación Si/Al=4 y tiempo de cristalización a) 4 horas, b) 6 horas y c) 8 horas

La zeolita FAUY sintetizada con relación Si/Al=5 durante 4,6 y 8 h, se presenta en la **Figura 34**, se evidencia la presencia de las bandas características de la faujasita Y, estiramiento asimétrico de los tetraedros TO_4 ($1102 - 991 \text{ cm}^{-1}$), estiramiento simétrico de los tetraedros del grupo S4R ($776 - 709 \text{ cm}^{-1}$). Se presenta también un hombro débil alrededor de 900 cm^{-1} asociado a la presencia de “nidos” de $\equiv\text{Al-OH}$ creados por las vacancias de cationes [92].

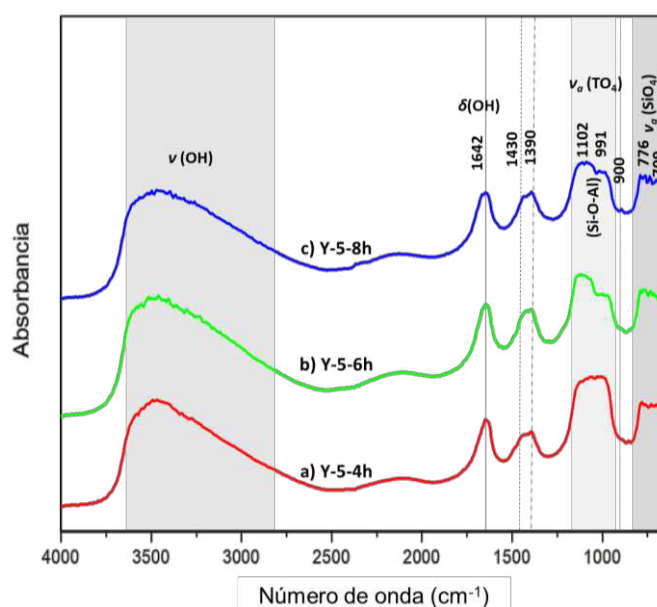


Figura 34. Espectro FT-IR de zeolita FAUY sintetizadas bajo condiciones: $T=100^{\circ}\text{C}$, relación Si/Al=5 y tiempo de cristalización a) 4 horas, b) 6 horas y c) 8 horas

En la **Figura 35** se muestra el espectro FTIR de la zeolita FAUY con relación Si/Al=6, para este material se tienen las mismas bandas características de la faujasita Y.

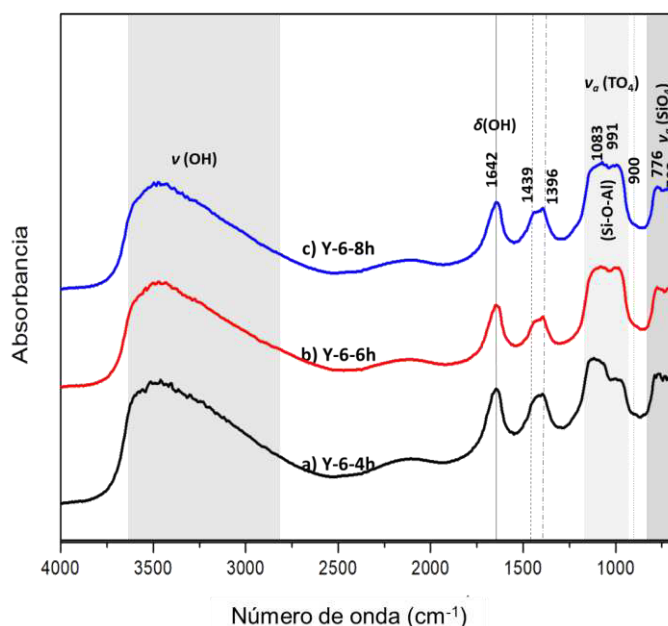


Figura 35. Espectro FT-IR de zeolita FAUY sintetizadas bajo condiciones: $T=100^{\circ}\text{C}$, relación $\text{Si}/\text{Al}=6$ y tiempo de cristalización a) 4 horas, b) 6 horas y c) 8 horas

El agua presente en la estructura del material ocasiona que la banda de estiramiento del enlace OH ($2800 - 3600 \text{ cm}^{-1}$) sea una banda muy ancha en todas los materiales analizados, esto no permitió determinar los tipos de grupos OH que están presentes en la estructura [91].

Las bandas de absorción más anchas pueden indicar características de superficie heterogénea para las muestras con menor grado de cristalinidad, las bandas de absorción de los estiramientos de los enlaces T-O, pueden trasladarse a frecuencias más bajas debido a la longitud de los enlaces Al-O y Si-O, y a la proporción de estos en la estructura de la zeolita, que relacionada con las diferencias en la relación Si/Al que presentan las zeolitas sintetizadas [95].

5.1.2.3 Fisisorción de Nitrógeno

5.1.2.3.1 Zeolita FAUJER

En la **Figura 36** se observan las isotermas de adsorción para las zeolitas FAUJER sintetizadas con relación molar Si/Al=13.75, temperatura de cristalización de 65°C y tiempos de cristalización de 48, 72 y 96 h. En la zeolita FAUJER48h, se obtiene una isoterma tipo I, correspondiente a materiales microporosos y en FAUJER72h, donde se tenía un bajo grado de cristalinidad se observa una isoterma tipo III correspondiente a materiales no porosos o macroporosos. Con FAUJER96h se alcanza un material completamente cristalino con fase única de faujasita, con una isoterma tipo IV, correspondiente a materiales mesoporosos, esto puede evidenciarse por la presencia de un ciclo de histéresis entre 0.25 y 0.8 p/p_0 .

La forma y orientación de la histéresis tipo H4, sugiere la presencia de poros en forma de rendijas o microporos/mesoporos desordenados [96]. Sin embargo a pesar de ser un material mesoporoso tiene una gran proporción de microporos en su estructura, esto se evidencia en la distribución de tamaño de poro, la mayor parte de poros tienen diámetro alrededor de los 5 -8 nm, además de que en la isoterma puede observarse el crecimiento de la monocapa correspondiente al llenado de los microporos a bajas presiones por debajo de 0.05 p/p_0 [97].

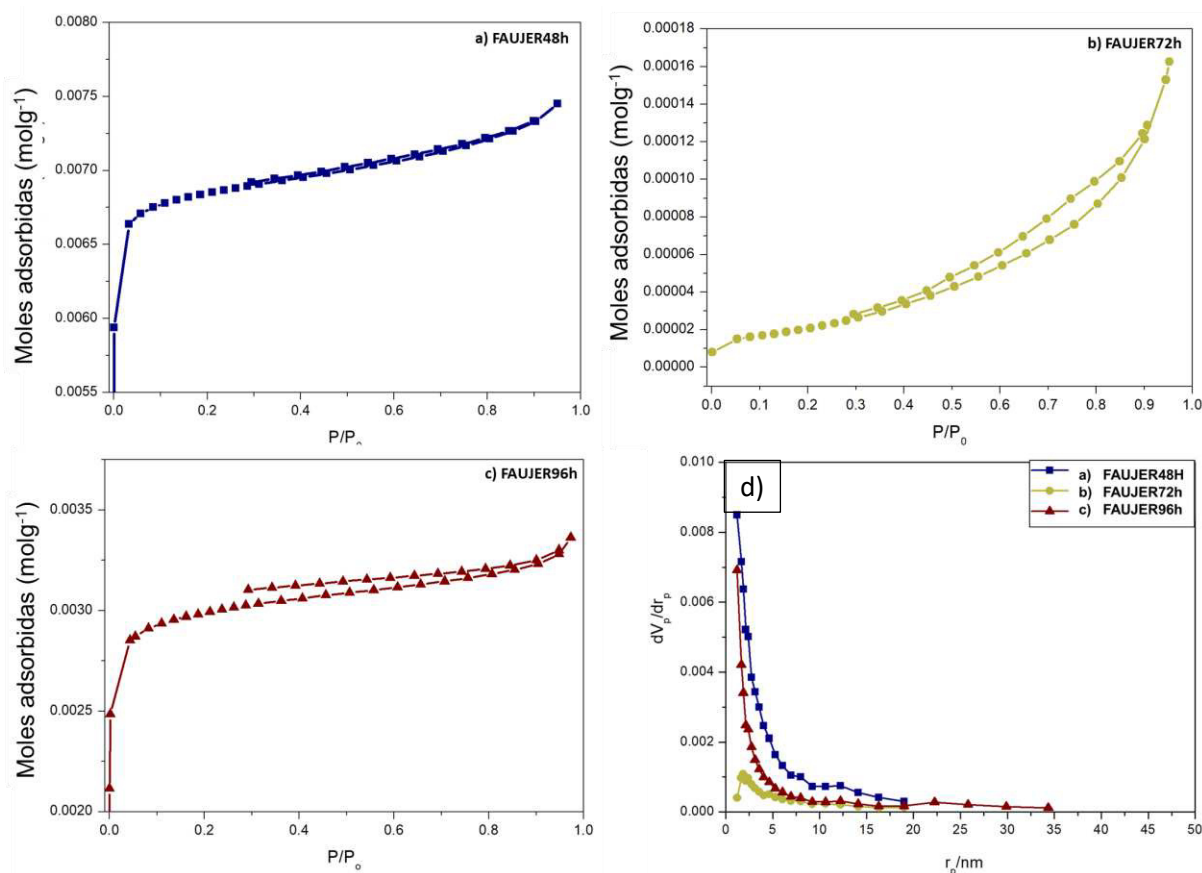


Figura 36. Isotermas de adsorción de zeolita FAUJER sintetizada bajo condiciones: $T=65^{\circ}\text{C}$, relación $\text{Si}/\text{Al}=13.75$ y tiempo de cristalización a) 48 horas, b) 72 horas y c) 96 horas, d) distribución de tamaño de poro

Para materiales macroporoso como la FAUJER72h es de esperar tener bajas áreas superficiales y tamaños de poro en el orden de los meso y macroporos. El crecimiento del cristal es proporcional al tiempo de cristalización, cuanto mayor sea el tamaño del cristal mayor será su área superficial, esto sucede con las zeolita FAUJER48h y FAUJER96h, tal y como se muestra en la **Tabla 3**, donde se presenta un resumen de las propiedades texturales y morfológicas de las zeolitas FAUJER sintetizadas.

Tabla 3. Propiedades texturales y morfológicas de la zeolita FAUJER sintetizada

Muestra	^a S _{BET} (m ² g ⁻¹)	^a Diámetro de poro (nm)	^a Volumen total de poro (cm ³ g ⁻¹)
FAUJER48h	481.1	2.14	0.26
FAUJER72h	1.72	13.07	5.64E-3
FAUJER96h	195.55	2.38	0.12

^aFisiorción de Nitrógeno y Metodología BET

5.1.2.3.2 Zeolita FAUY

En la **Figura 37** se muestran las isotermas de adsorción de la zeolita FAUY sintetizada con relación Si/Al=4 y a 4, 6 y 8 h de cristalización. En todas las muestras puede observarse una isoterma tipo I, tiene la forma típica de un material microporoso, aunque puede distinguirse una pequeña separación entre las isotermas de adsorción y desorción que da la forma de un ciclo de histéresis, el material es completamente microporoso, esto fue corroborado por medio del análisis t-plot presentado en el **ANEXO A**, que permite estimar el volumen de micro y mesoporos de la estructura [98].

Puede notarse que los materiales presentan una alta capacidad de adsorción en la región de baja presión, siendo Y-4-8h, la zeolita sintetizada con el mayor tiempo de cristalización, la que tiene el menor volumen de microporo 0.19 cm³g⁻¹, mientras que la zeolita Y-4-6h tiene el mayor volumen de microporo 0.22 cm³g⁻¹. También se presenta la distribución de tamaño de poro que indica

que la mayor parte de los poros se encuentran en el rango 2 - 3 nm de diámetro aproximadamente, se presenta una cantidad notable de meso y macroporos en la muestra sintetizada con 4 h de cristalización, que puede deberse a la presencia de la fase LEV, ya que cada tipo de zeolita presenta características propias de morfología y tamaño de poro. Las áreas superficiales fueron calculadas por medio de la metodología BET, obteniéndose 459, 530 y 508 m^2g^{-1} para las muestras sintetizadas a 4, 6 y 8 h de cristalización respectivamente.

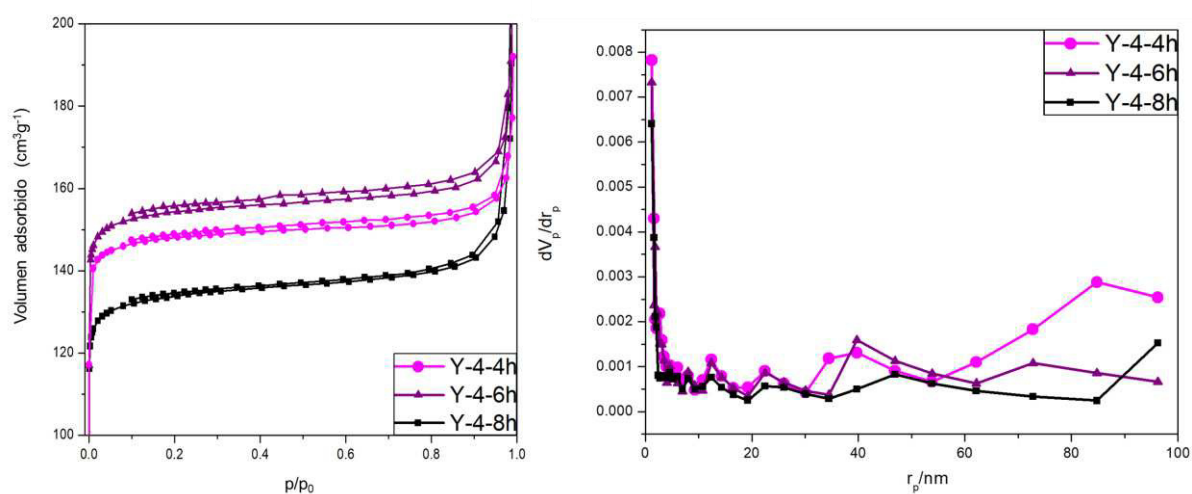


Figura 37. Isotermas de adsorción y distribución de tamaño de poro de zeolita FAUY sintetizada bajo condiciones: $T=100^{\circ}\text{C}$, relación $\text{Si}/\text{Al}=4$ y tiempo de cristalización 4 horas (Y-4-4h), 6 horas (Y-4-6h) y 8 horas (Y-4-8h)

En la **Figura 38** se presentan las isotermas de adsorción para las zeolitas sintetizadas con relación $\text{Si}/\text{Al}=5$ a 4, 6 y 8 h de cristalización, los materiales presentaron áreas superficiales de 562, 550 y 537 m^2g^{-1} respectivamente. Las muestras presentaron una isoterma tipo I característica de sólidos microporosos, mostrando una alta capacidad de adsorción en la región de baja presión para los tres materiales, donde la zeolita Y-5-4h y la Y-5-6h parecen presentar el más alto

volumen de microporo $0.24 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ [89]. De acuerdo con la distribución de tamaño de poro, la mayor parte de los poros se encuentran en el rango de los microporos, entre 2 - 2.25 nm de diámetro [97].

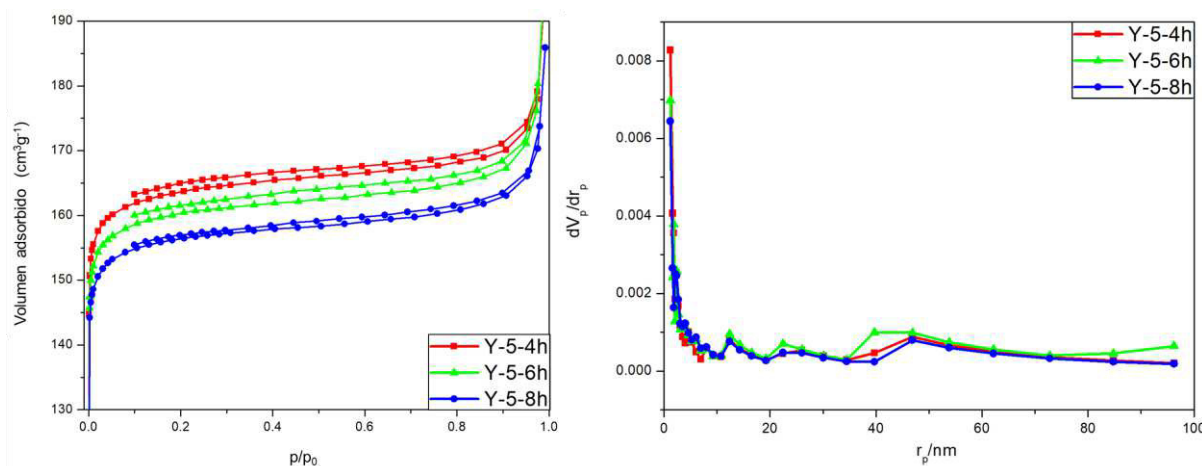


Figura 38. Isotermas de adsorción y distribución de tamaño de poro de zeolita FAUY sintetizada bajo condiciones: $T=100^\circ\text{C}$, relación $\text{Si}/\text{Al}=5$ y tiempo de cristalización 4 horas (Y-5-4h), 6 horas (Y-5-6h) y 8 horas (Y-5-8h)

Finalmente en la **Figura 39** se presentan las isotermas de adsorción para las zeolitas sintetizadas con relación $\text{Si}/\text{Al}=6$ y a 4, 6 y 8 h de cristalización, se puede observar una isoterma tipo I para los 3 casos, con una capacidad de adsorción que se ve reflejada en el volumen de microporo, similar a las zeolitas anteriormente analizadas Y-5-xh, alrededor de $0.24 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, sin embargo en este caso la zeolita Y-6-4h que fue sintetizada con el menor tiempo de cristalización (4 horas), es la que presenta el más bajo volumen de microporo de $0.19 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, por otro lado la zeolita Y-6-6h presenta el más alto volumen de $0.25 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. La distribución de tamaño de poro indica que la mayor parte de los poros se encuentran entre 1.95 y 2.14 nm de diámetro.

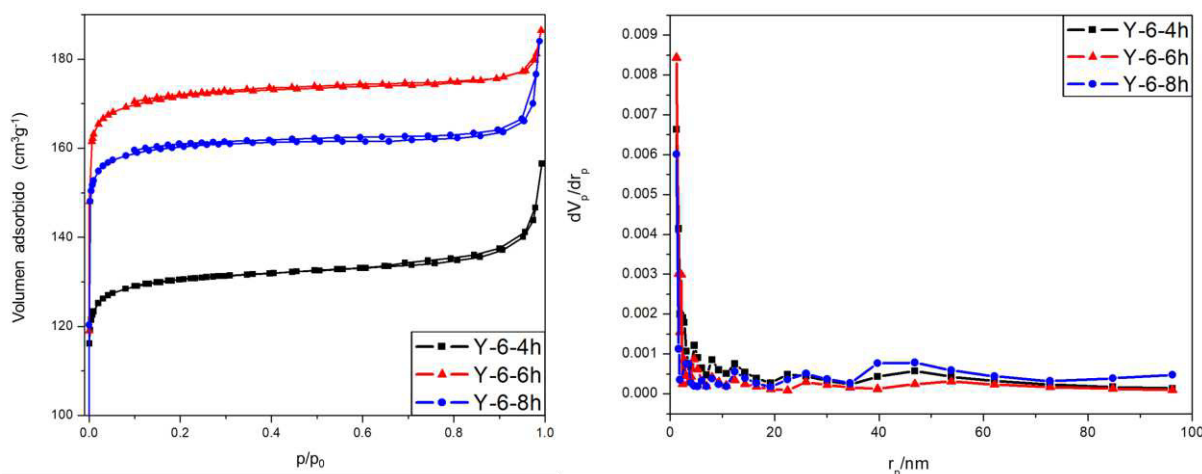


Figura 39. Isotermas de adsorción y distribución de tamaño de poro de zeolita FAUY sintetizada bajo condiciones: $T=100^{\circ}\text{C}$, relación $\text{Si}/\text{Al}=5$ y tiempo de cristalización 4 horas (Y-5-4h), 6 horas (Y-5-6h) y 8 horas (Y-5-8h)

En el estudio de Ahmedzeki *et al.* [99] se realizó la síntesis por el método de inducción con semilla, obteniendo áreas superficiales entre 201 y $499\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, donde la menor área superficial se obtuvo con la menor relación Si/Al , estos valores son inferiores a los obtenidos en esta investigación. Estudios como el de Ferdov *et al.* [100], donde obtienen zeolita faujasita Y con áreas superficiales por encima de los $800\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, esto se logra realizando la síntesis con los valores más altos posibles de relación Si/Al , muy cercanos a 3, mientras que las zeolitas FAUY sintetizadas en este estudio tienen relación Si/Al por debajo de 2, calculada por medio de un análisis de EDX (**Tabla 5**). Al aumentar la relación Si/Al se incrementa el volumen vacío debido al decrecimiento de la cantidad de cationes de sodio que compensan las cargas en la estructura y las moléculas de agua en los poros, y por ende aumenta el área superficial del material.

En la **Figura 40** se presenta un esquema de los tipos de porosidad existentes en las zeolitas jerárquicas.

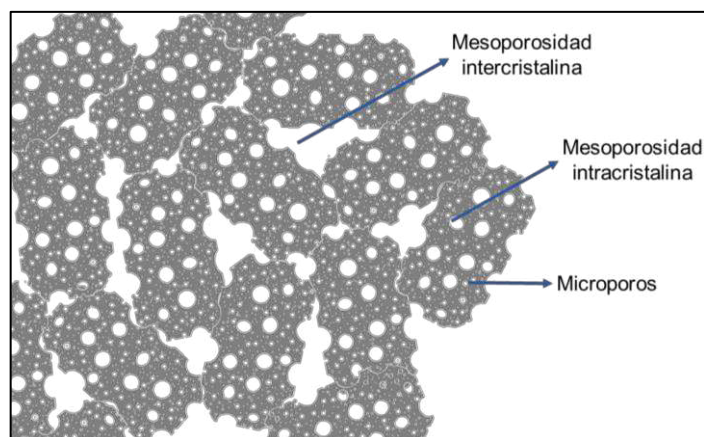


Figura 40. Tipos de porosidad en zeolitas jerárquicas

En la **Tabla 4** se presenta un resumen de las propiedades texturales y morfológicas de las zeolitas FAUY sintetizadas.

Tabla 4. Propiedades texturales y morfológicas de la zeolita FAUY sintetizada

Muestra	^a S _{BET} (m ² g ⁻¹)	^a Diámetro de poro (nm)	^a Volumen total de poro (cm ³ g ⁻¹)	^b V _{Micro} (cm ³ g ⁻¹)	^b V _{Meso} (cm ³ g ⁻¹)
Y-4-4h	459	3.02	0.35	0.19	0.159
Y-4-6h	530	2.42	0.32	0.22	0.097
Y-4-8h	508	2.25	0.29	0.22	0.074
Y-5-4h	562	2.14	0.30	0.24	0.059
Y-5-6h	550	2.25	0.31	0.24	0.073
Y-5-8h	537	2.12	0.28	0.23	0.048
Y-6-4h	448	2.14	0.24	0.19	0.052
Y-6-6h	588	1.95	0.29	0.25	0.036
Y-6-8h	550	2.12	0.29	0.24	0.051

^aFisisorción de Nitrógeno y Metodología BET

^bt-plot

5.1.2.4 Microscopía electrónica de Barrido (SEM) Zeolita FAUY

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió conocer la distribución de tamaño de partícula (empleando el software libre ImageJ®) y la morfología de las zeolitas sintetizadas, y la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) permitió estimar su relación molar Si/Al.

Las muestras analizadas por estas técnicas fueron las zeolitas sintetizadas con relación Si/Al de 5 y 6 (Y-5-xh e Y-6-xh), no se incluyeron las zeolitas Y-4-xh ya que no presentaban una fase cristalina 100% de zeolita FAU, esto fue un factor importante debido a que cuando se presenta una fase pura se puede lograr mayor homogeneidad de las características del material.

En la **Tabla 5** se presentan los resultados del análisis EDX, con los cuales se calculó la relación Si/Al real de las zeolitas sintetizadas, los valores obtenidos se encuentran entre 1.78 – 1.98, estos valores concuerdan con los valores de la literatura, donde para una zeolita faujasita Y la relación Si/Al se encuentra en el rango 1.5 – 3 [47]. La relación Si/Al del gel inicial es la base para el cálculo de los precursores empleados en la síntesis, no todo el precursor empleado se convierte en parte de la estructura del cristal final, al finalizar la síntesis quedan elementos sin reaccionar o sin cristalizar y por esto la relación final es diferente [101].

Tabla 5. Relación Si/Al obtenido por el análisis EDX

Muestra	Gel de síntesis inicial	Resultados análisis EDX		
	Si/Al	Al %(p/p)	Si %(p/p)	Si/Al
Y-5-4h	5	13.7	28.3	1.98
Y-5-6h	5	15.46	29.66	1.84
Y-5-8h	5	14.06	26.12	1.78
Y-6-6h	6	13.97	26.54	1.82
Y-6-8h	6	14	26.74	1.83
FAUJER96h	13.75	13.67	23.62	1.65

En las micrografías de la **Figura 41** se puede observar la zeolita FAUY sintetizada bajo condiciones de temperatura de cristalización de 100 °C, relación Si/Al de 5 y tiempos de cristalización 4, 6 y 8 horas, para todas la zeolitas sintetizadas se obtuvo un tamaño de partícula promedio menor a 1 μm de diámetro. Para la zeolita Y-5-8h se obtuvieron partículas de mayor tamaño, con un diámetro promedio en el rango de 718 nm, mientras que para 6 y 4 horas fue de 670 y 554 nm respectivamente, estos tamaños se deben al tiempo de cristalización, cuanto más largo el tiempo de cristalización se presenta un mayor crecimiento de la partícula. Se evidencia una morfología octaédrica característica de la zeolita faujasita [102], se puede notar crecimiento intercrystalino y homogeneidad en cuanto a la forma de las partículas. Los crecimientos intercrystalinos usualmente se presentan cuando se tienen 2 o más fases en la estructura, en este caso no se presentaron fases adicionales a la faujasita y los crecimientos intercrystalinos que se presentaron fueron mínimos y la partícula conservó su forma característica de la faujasita. Algunos estudios reportan la síntesis de zeolitas con crecimientos intercrystalinos de dos fases de zeolita, de

esta manera se pueden aprovechar las propiedades de cada fase singular, en ocasiones se presentan mejores desempeños cinéticos con la combinación de fases que con las fases puras individualmente [103], también se pueden obtener estructuras jerárquicas de zeolitas con este tipo de crecimientos [65].

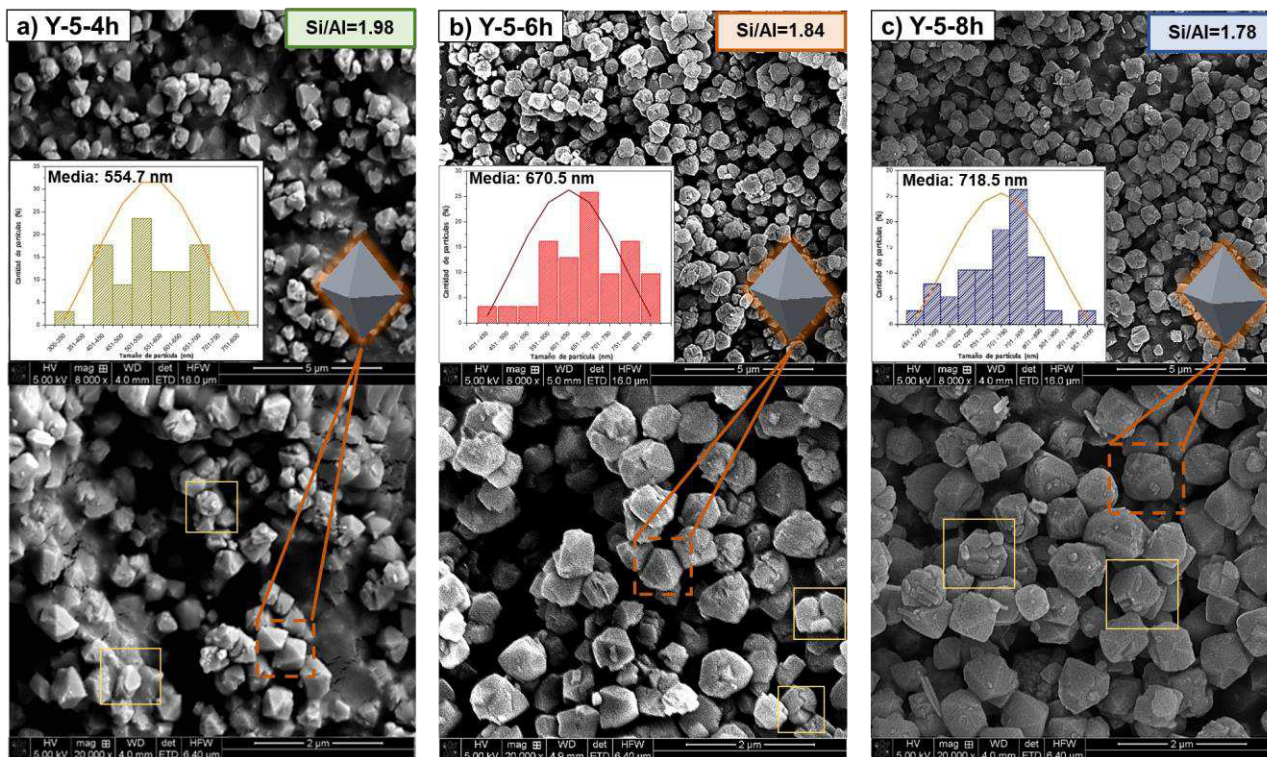


Figura 41. Micrografías SEM de zeolita sintetizada bajo condiciones: $T=100^{\circ}\text{C}$, relación $\text{Si/Al}=5$ y tiempo de cristalización a) 4 horas, b) 6 horas y c) 8 horas

En la **Figura 42** se presentan las micrografías SEM de la zeolita FAUY sintetizada bajo condiciones de temperatura de cristalización de 100°C , relación Si/Al de 6 y tiempo de cristalización de 8 horas. La zeolita presenta partículas con distribución de tamaño heterogénea, con tamaños desde los 400 hasta los 700 nm, y un tamaño de partícula promedio de 546.2 nm. Las partículas presentan homogeneidad en la morfología octaédrica característica de la zeolita faujasita

[102], también se presentan crecimientos intercrystalinos, donde se aprecian cristales incompletos que parecen estar unos dentro de otros.

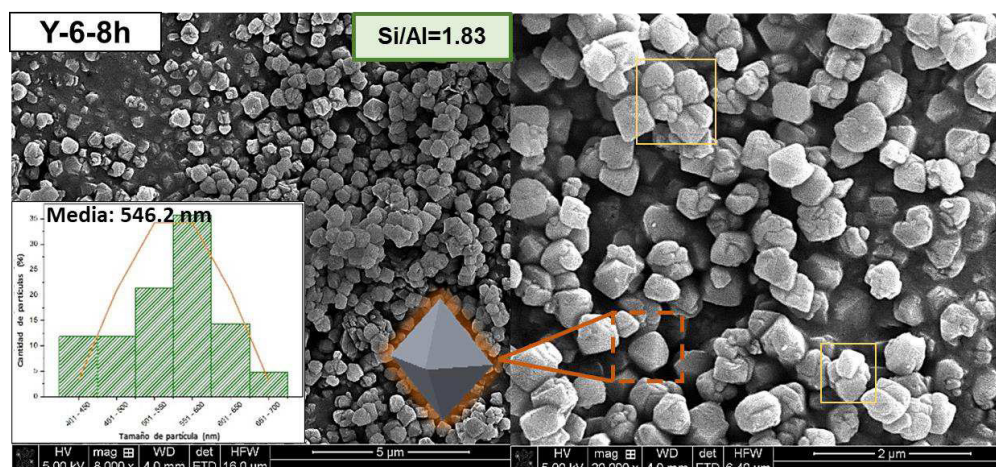


Figura 42. Micrografías SEM de zeolita sintetizada bajo condiciones: $T=100^{\circ}\text{C}$, relación Si/Al=6 y tiempo de cristalización de 8 horas

5.1.3 Preparación de catalizadores

Las zeolitas FAUY sintetizadas fueron las seleccionadas para ser utilizadas como soportes de catalizador, debido a que estos materiales requieren tiempos de síntesis más cortos en comparación con las FAUJER y además presentaron características más favorables, como alta cristalinidad y área superficial.

Los criterios de selección de las zeolitas fueron cristalinidad, área superficial y la relación Si/Al. Las zeolitas Y-4-4h, Y-4-6h e Y-4-8h fueron descartadas por no presentar la fase cristalina pura de zeolita faujasita, además

no presentaron valores altos de área superficial. En cuanto a las zeolitas Y-5-4h, Y-5-6h e Y-5-8h, si bien el área superficial más alta lo presenta la zeolita Y-5-4h, está presenta el valor más alto de relación Si/Al, que indica menor cantidad de sitios ácidos, por esta razón se optó por la zeolita Y-5-8h que presentó la relación Si/Al más baja. La zeolita Y-6-4h fue descartada debido a su baja área superficial, aunque la zeolita Y-6-6h presenta la mayor área superficial y la relación Si/Al es similar a la de la zeolita Y-6-8h, presenta dimensiones de poro muy reducidas, menores a 2 nm, lo que puede aumentar la posibilidad de presentar más limitaciones difusivas que con tamaños de poro mayores, como en el caso de la zeolita Y-6-8h con 2.12 nm de diámetro. Por lo tanto los materiales seleccionados fueron las zeolitas Y-5-4h, Y-5-8h e Y-6-8h. Los catalizadores se prepararon con base en el procedimiento descrito en la sección 4.1.3. En la **Tabla 6** se presentan las condiciones a las cuales se realizó el método de impregnación y las concentraciones a las cuales se prepararon los catalizadores bimetalicos con sus respectivos códigos.

Tabla 6. Catalizadores preparados

Catalizador	Metal	Porcentaje %(p/p)	Sal precursora	Cantidad Sal precursora (g)	Soporte
Pd-Ru/Y-5-4h	Pd	0.5	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.01082	FAUY
	Ru	0.5	$\text{RuCl}_3 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.01026	
Pt-Ru/Y-5-4h	Pt	0.5	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.01326	FAUY
	Ru	0.5	$\text{RuCl}_3 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.01026	
Pd-Ru/Y-5-8h	Pd	0.5	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.01082	FAUY
	Ru	0.5	$\text{RuCl}_3 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.01026	
Pt-Ru/Y-5-8h	Pt	0.5	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.01326	FAUY
	Ru	0.5	$\text{RuCl}_3 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.01026	
Pd-Ru/Y-6-8h	Pd	0.5	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.01082	FAUY
	Ru	0.5	$\text{RuCl}_3 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.01026	
Pt-Ru/Y-6-8h	Pt	0.5	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.01326	FAUY
	Ru	0.5	$\text{RuCl}_3 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.01026	

5.1.4 Caracterización de catalizadores

5.1.4.1 Microscopía Electrónica de Transmisión y de Barrido (STEM)

Los resultados obtenidos de los análisis por STEM permitieron obtener información acerca de la distribución de los metales en la superficie del soporte zeolítico, el análisis por EDX permitió hacer una estimación de la presencia de los metales y sus proporciones. A continuación se presentan las micrografías STEM en campo oscuro.

En la **Figura 43** se muestran los catalizadores de Pd-Ru y Pt-Ru soportados sobre zeolita Y-5-4h, estos catalizadores fueron preparados con un tiempo de impregnación de 24 horas, se puede apreciar una distribución heterogénea de las partículas metálicas que se encuentran localizadas en aglomerados grandes de 57 - 84 nm aproximadamente, para el catalizador de Pt-Ru localizados ya sea en los bordes o las uniones inter cristalinas, el catalizador de Pd-Ru presenta concentración de metales en algunas regiones de la zeolita (recuadro rojo), se pudo observar que no todas las partículas de zeolita fueron impregnadas con los metales, el análisis EDX mostró que para el catalizador de Pd-Ru se confirmó la presencia de ambos metales, con una mayor proporción de Pd que de Ru, mientras que para el catalizador de Pt-Ru solo se observó la presencia de Ru.

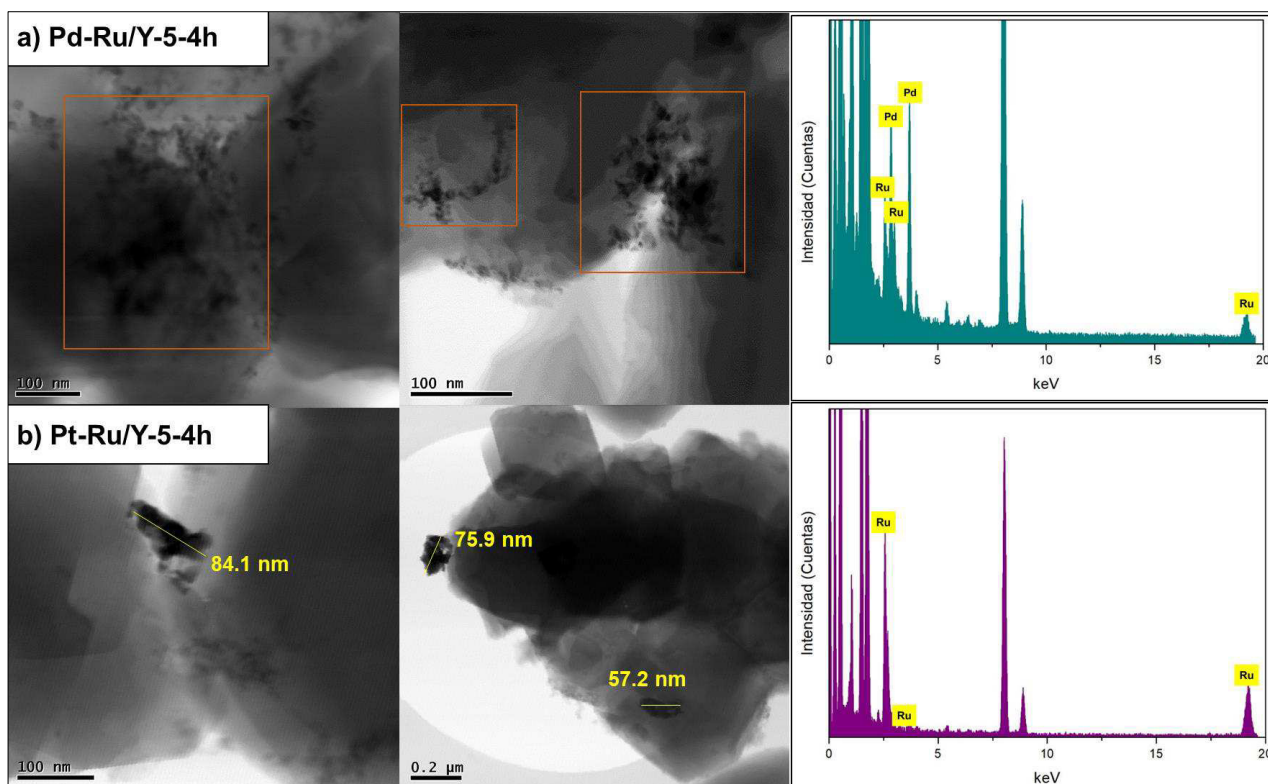


Figura 43. Micrografía STEM y análisis EDX de catalizadores, soporte: Y-5-4h, metales: a) Pd-Ru y b) Pt-Ru

En la **Figura 44** se muestran los catalizadores de Pd-Ru y Pt-Ru soportados sobre zeolita Y-5-8h, a pesar de que como en el caso anterior las nano partículas metálicas se encuentran en aglomerados grandes en la micrografía del catalizador de Pd-Ru, se observan algunas partículas distribuidas a lo largo de la superficie de la zeolita (recuadro amarillo) y también se pueden observar aglomerados de menor tamaño que en los casos anteriores (14 – 36 nm aproximadamente), esto se debe a la etapa de impregnación que se llevó a cabo durante 44 horas, el tiempo de contacto favoreció una mejor adsorción de los metales en la superficie, el análisis EDX mostró que solo se encontraba presente Pd en el material, con concentraciones muy pequeñas o nulas de Ru que no hicieron posible su identificación con la técnica. El catalizador de Pt-Ru fue

impregnado durante 24 horas, sigue la misma tendencia que los catalizadores soportados sobre Y-5-4h, distribución heterogénea, concentración de metales en algunas zonas (recuadro rojo) y aglomerados grandes de partículas (28 - 160 nm aproximadamente), el análisis por EDX permitió identificar la presencia de Ru, con concentraciones muy pequeñas o nulas de Pt que posiblemente no pudieron ser identificadas por la técnica.

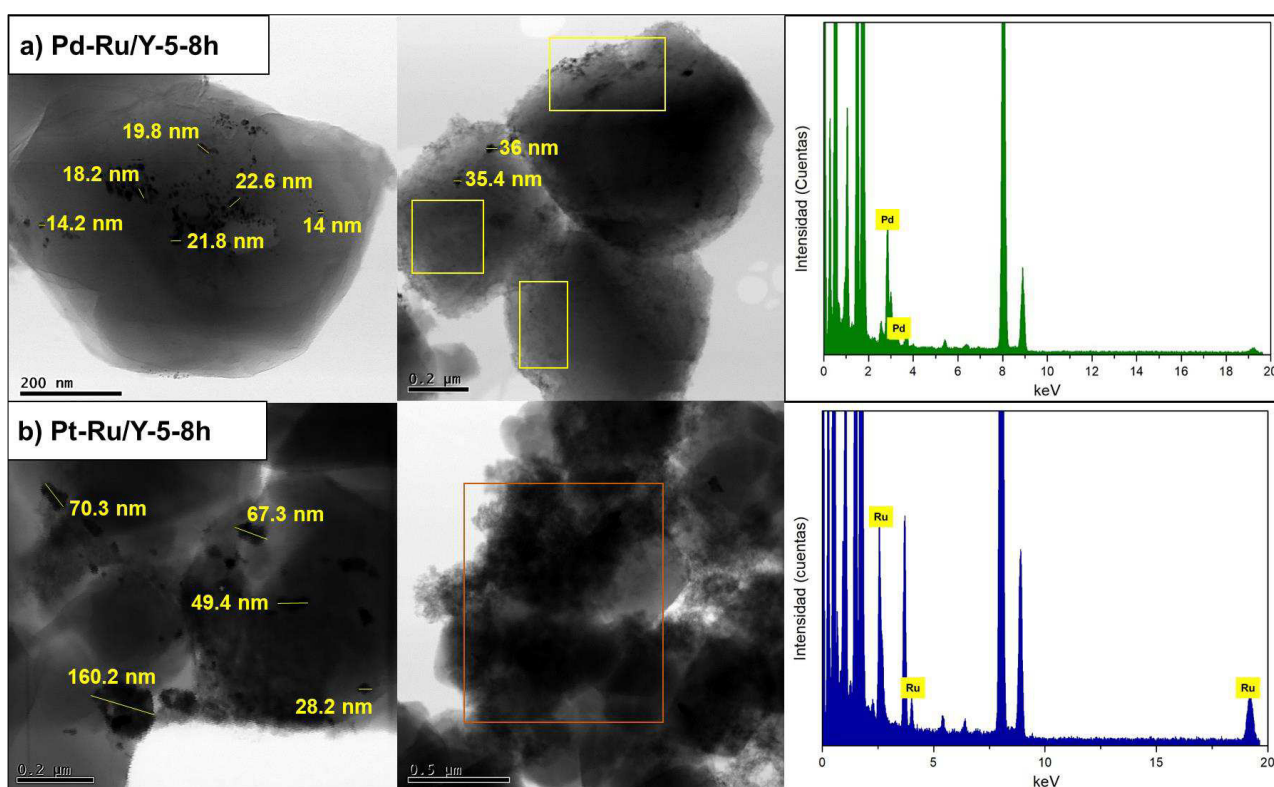


Figura 44. Micrografía STEM catalizadores, soporte: Y-5-8h, metales: a) Pd-Ru y b) Pt-Ru

En la **Figura 45** se muestran los catalizadores de Pd-Ru y Pt-Ru soportados sobre zeolita Y-6-8h, el catalizador Pd-Ru/Y-6-8h al igual que el de Pd-Ru/Y-5-8h fue preparado con un tiempo de impregnación de 44 horas, lo que le permitió obtener la distribución de metales más homogénea (recuadro amarillo)

y con menos aglomerados sobre la superficie de la zeolita (tamaños de 14 – 22 nm), sin embargo, presenta algunas zonas con alta concentración de metales donde la forma de los aglomerados no está bien definida (recuadro rojo). El análisis EDX mostró la presencia de ambos metales, con una mayor proporción de Pd. El catalizador de Pt-Ru se preparó con una etapa de impregnación de 24 horas, por lo que se observa una distribución de metales heterogénea, con la presencia de aglomerados de gran tamaño (22 – 46 nm aproximadamente). El análisis EDX mostró la presencia de Ru pero no hubo señal de Pt, lo que puede indicar cantidades muy pequeñas o nulas que no permiten su identificación por medio de la técnica.

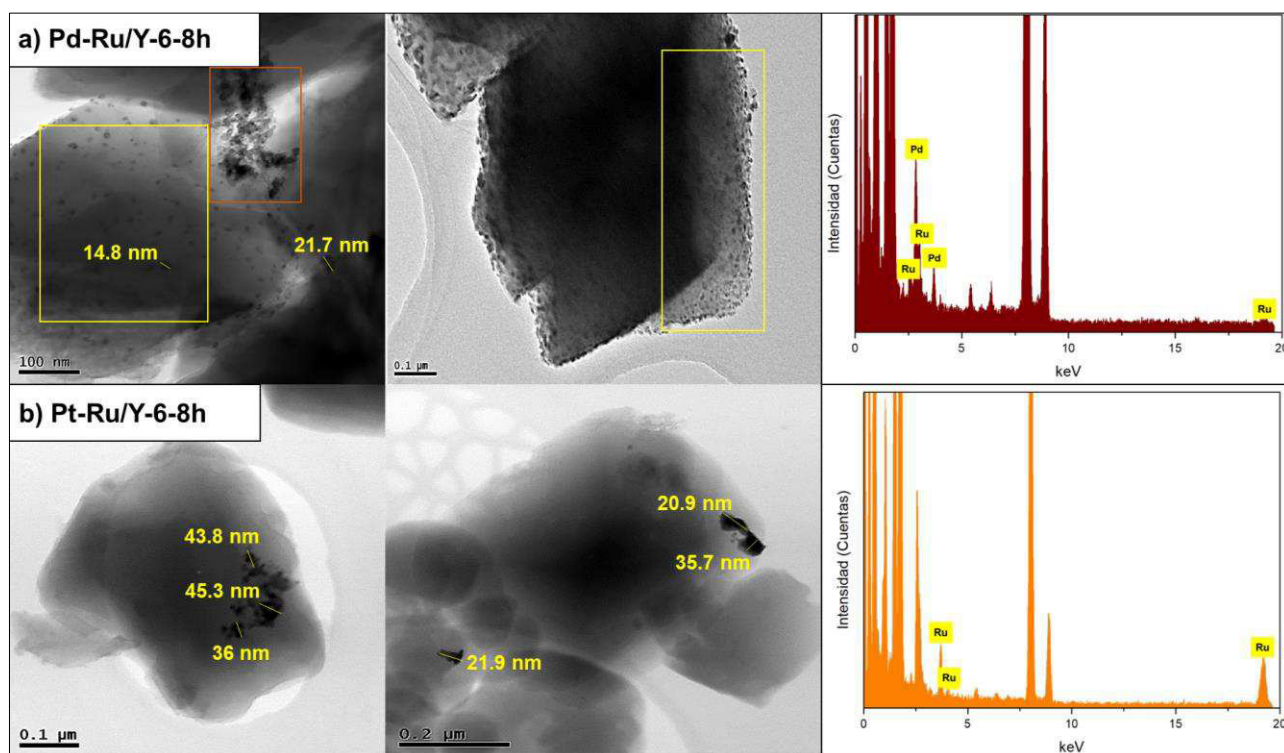


Figura 45. Micrografía STEM catalizadores, soporte: Y-6-8h, metales: a) Pd-Ru y b) Pt-Ru

5.1.4.2 Espectroscopia ICP-MS

En la **Tabla 7** se muestran las concentraciones nominales y reales de los metales Pd, Pt y Ru en los catalizadores preparados sobre zeolita, obtenidas por medio de análisis de espectroscopia ICP-MS. Pueden notarse diferencias desde 16 hasta 98% entre las concentraciones reales y teóricas de los metales. Con base en lo anterior, para los catalizadores de Pd-Ru, el metal que mejor se adsorbió sobre la superficie de la zeolita fue el Pd con pérdidas de masa de 34, 16 y 16% frente a pérdidas de masa de 82, 70 y 82% del Ru, en los catalizadores Pd-Ru/Y-5-4h, Pd-Ru/Y-5-8h y Pd-Ru/Y-6-8h respectivamente. Por otro lado para los catalizadores de Pt-Ru el metal que mejor se adsorbió fue el Ru con pérdidas de masa de 80, 68 y 42%, comparado con el Pt que tuvo pérdidas de masa de 98, 98 y 96%, en los catalizadores Pt-Ru/Y-5-4h, Pt-Ru/Y-5-8h y Pt-Ru/Y-6-8h respectivamente.

Las diferencias en distribución y concentración de los metales en los diferentes catalizadores preparados se deben principalmente al método de impregnación utilizado, el método de impregnación por humedad incipiente se llevó a cabo bajo condiciones fijas [86], es decir, no se estudió el efecto de las variables de impregnación como el pH, la temperatura y el tiempo de impregnación sobre la zeolita a impregnar [104]. El éxito del proceso de impregnación depende tanto del método empleado como de la diferencia de morfologías de los diferentes metales y sus interacciones con la superficie de la zeolita, puede obtenerse partículas de diferentes tamaños y formas que afectarán

directamente su desempeño en las reacciones catalíticas, por lo que aglomerados de partículas muy grandes pueden ocasionar bloqueo de los poros y pérdida de área superficial, por esta razón es deseable obtener tamaños de partícula pequeños semejantes a las dimensiones de los poros de la zeolita (diámetro 1.1 nm aproximadamente), para que éstas puedan alojarse en el interior sin bloquear los poros, permitiendo el paso de los reactivos [105]. Es necesario realizar un control sobre las variables de impregnación (pH, tiempo y temperatura de impregnación) durante el proceso para tener más control sobre la concentración y dispersión del metal sobre la superficie del material.

Tabla 7. Concentraciones de metales en los catalizadores preparados

Muestra	Concentración nominal de metal (%)			Resultados ICP-MS								
				Concentración real de metal (%)			% pérdida de masa			^a Elemento (x10 ⁻⁴)		Si/Al
	Pd	Ru	Pt	Pd	Ru	Pt	Pd	Ru	Pt	Al (mol)	^a Si (mol)	
Pd-Ru/Y-5-4h	0.5	0.5	--	0.33	0.09	--	34	82	--	2.23	5.24	2.35
Pd-Ru/Y-5-8h	0.5	0.5	--	0.42	0.15	--	16	70	--	2.23	5.26	2.36
Pd-Ru/Y-6-8h	0.5	0.5	--	0.42	0.09	--	16	82	--	1.99	5.65	2.84
Pt-Ru/Y-5-4h	--	0.5	0.5	--	0.10	0.01	--	80	98	1.99	5.59	2.80
Pt-Ru/Y-5-8h	--	0.5	0.5	--	0.16	0.01	--	68	98	2.12	5.43	2.56
Pt-Ru/Y-6-8h	--	0.5	0.5	--	0.29	0.02	--	42	96	2.38	5.14	2.16

^aCálculos a partir de concentración (mg/mL) usando como base 50 mg de zeolita

^bCalculado por medio de un balance molar

Se presentaron diferencias en el cálculo de la relación Si/Al por el análisis de EDX y por el análisis de ICP-MS, ya que en el segundo caso el cálculo se realizó con la fórmula del gel de síntesis inicial de la zeolita FAUY, presentado en

la sección 4.1.1.2 de la metodología, que puede diferir en cierto grado de la composición real del material final, además los resultados de los análisis realizados por ICP-MS están en base libre de oxígeno e hidrógeno.

5.1.5 Conversión catalítica de 5-HMF

Se llevaron a cabo las reacciones catalíticas de acuerdo con la metodología descrita en la sección 4.1.5, todas las pruebas se realizaron bajo las mismas condiciones de reacción a fin de obtener resultados comparables, en la **Tabla 8** se muestran los catalizadores empleados en cada experimento, a pesar de que la FAUJER no fue impregnada se decidió realizar una prueba catalítica, utilizando la FAUJER96h que fue la única que obtuvo la fase cristalina 100% faujasita para observar su desempeño.

Tabla 8. Catalizadores empleados en las reacciones catalíticas

CATALIZADOR	CONDICIONES DE REACCIÓN
Pd-Ru/Y-5-4h	<p>T = 70 °C</p> <p>t = 24 h</p> <p>Agitación = 380 rpm</p> <p>Baño de aceite Agua de enfriamiento a 15 °C.</p>
Pt-Ru/Y-5-4h	
Zeolita: Y-5-4h	
Pd-Ru/Y-5-8h	
Pt-Ru/Y-5-8h	
Zeolita: Y-5-8h	
Pd-Ru/Y-6-8h	
Pt-Ru/Y-6-8h	
Zeolita: Y-6-8h	
Zeolita: FAUJER96h	

5.1.5.1 Caracterización de los productos de reacción

Los cromatogramas y espectros de masas obtenidos del análisis de GC-MS fueron analizados por medio del software Mestrenova de MestreLab Research, licencia proporcionada por Durham University durante la estancia académica, además se utilizó la información de la base de datos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST por sus siglas en inglés) [106].

Como resultado de las reacciones se identificaron dos productos principales, 5-acetoximetilfurfural (AcMF) y el ácido 3-metilfuróico (MFA). Los cromatogramas y espectros de masas se encuentran reportados en el **ANEXO B**. Estos compuestos son productos de reacciones de esterificación y oxidación de 5-HMF respectivamente, el AcMF particularmente, puede ser intermediario en la reacción de hidrogenación de 5-HMF para posteriormente obtener 2,5-DMF [41].

Estos resultados podrían explicarse si se tiene una concentración de HCl suficientemente alta para tener iones H^+ en exceso, que promoverían reacciones de esterificación protonando las moléculas de ácido fórmico, y a su vez transformando algunas en metanol, que sería un agente oxidante para promover la reacción de oxidación. En la **Figura 46** se muestra el mecanismo de reacción propuesto.

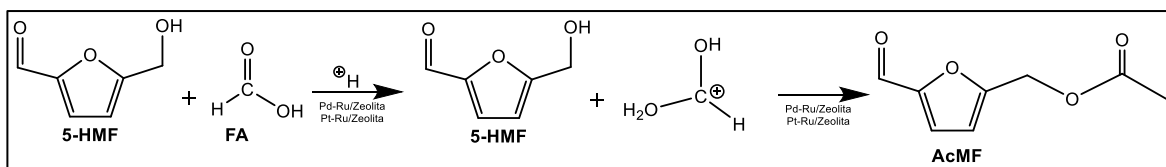


Figura 46. Mecanismo de reacción propuesto para la conversión catalítica de 5-HMF

En la **Figura 47 a)** se muestran la conversión de 5-HMF y las selectividades hacia AcMF y MFA obtenidas en las reacciones catalizadas por los diferentes catalizadores de Pd-Ru y Pt-Ru soportados sobre zeolita. Se evidencia que la conversión de 5-HMF (84.23%) y la selectividad hacia AcMF (60.42%) más altas, se obtuvieron con el catalizador Pd-Ru/Y-5-8h.

Por otra parte, las conversiones más bajas se obtuvieron con los catalizadores de Pd-Ru/Y-6-8h y Pt-Ru/Y-5-8h con valores de 38.42 y 47.65 % respectivamente. El MFA aparece como un producto secundario de una reacción de oxidación paralela, que solo alcanza el valor más alto de selectividad de 25.05%, con el catalizador Pt-Ru/Y-5-8h.

Se realizaron reacciones con zeolita sin metales empleando las mismas condiciones de reacción, los resultados de conversión y selectividades se muestran en la **Figura 47 b)**, donde se puede observar que la más alta conversión de HMF fue alcanzada con la zeolita Y-5-8h con valores de 87.28%, y selectividades hacia AcMF de 71.29%. Las selectividades hacia MFA fueron muy pequeñas en comparación con las de AcMF, el valor más alto de 35.23% se alcanza con la zeolita Y-5-4h. La gran diferencia obtenida entre las conversiones

de 5-HMF con catalizadores bimetálicos y con zeolita sin metales, puede deberse a la pérdida de área superficial y sitios activos debido a los aglomerados de partículas metálicas que presentan los catalizadores.

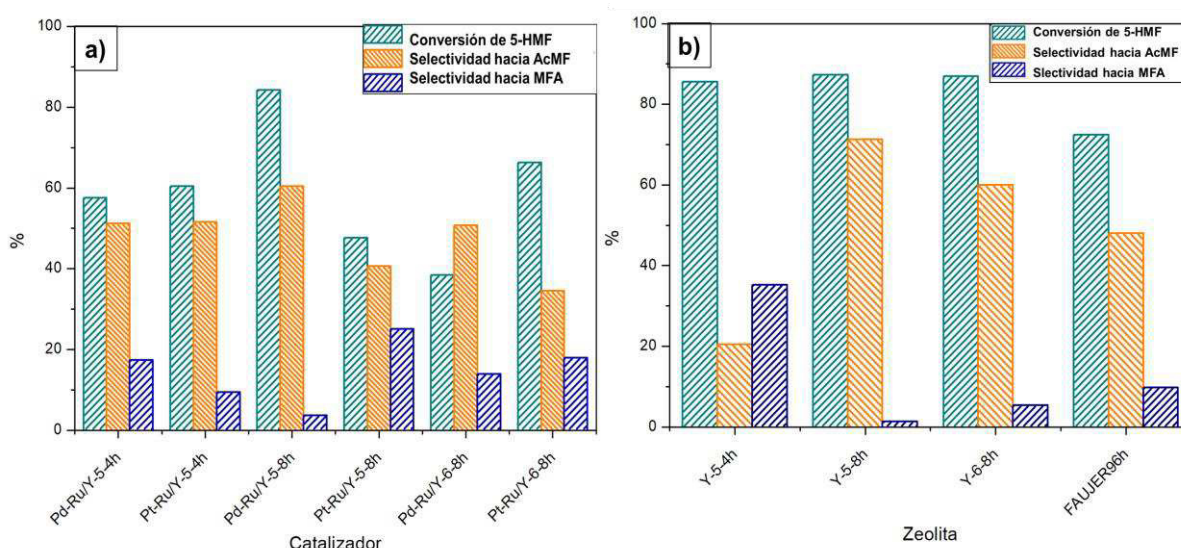


Figura 47. Conversión de 5-HMF y selectividad hacia AcMF y MFA con los diferentes catalizadores evaluados

En la **Figura 48 a)** se muestra la conversión de 5-HMF Vs relación Si/Al de los catalizadores (Si/Al obtenidas por ICP-MS), donde se puede observar que no existe una relación lineal entre estos factores, sin embargo, puede notarse que los menores valores de Si/Al corresponden a las conversiones más altas alcanzadas, esto puede explicarse porque existe una relación directa entre la acidez de una zeolita y su relación Si/Al. Al disminuir el número de átomos de silicio, da lugar a más átomos de aluminio en la estructura de la zeolita, los cuales dan el carácter ácido al material debido a su carga negativa, a mayor número de átomos de aluminio mayor número de sitios ácidos. Un material con más sitios ácidos que otro no siempre significa que tiene la mayor acidez, ya que ésta

depende de otros factores como la fuerza de los sitios ácidos así como del tipo de sitio ácido Lewis o Brønsted [107].

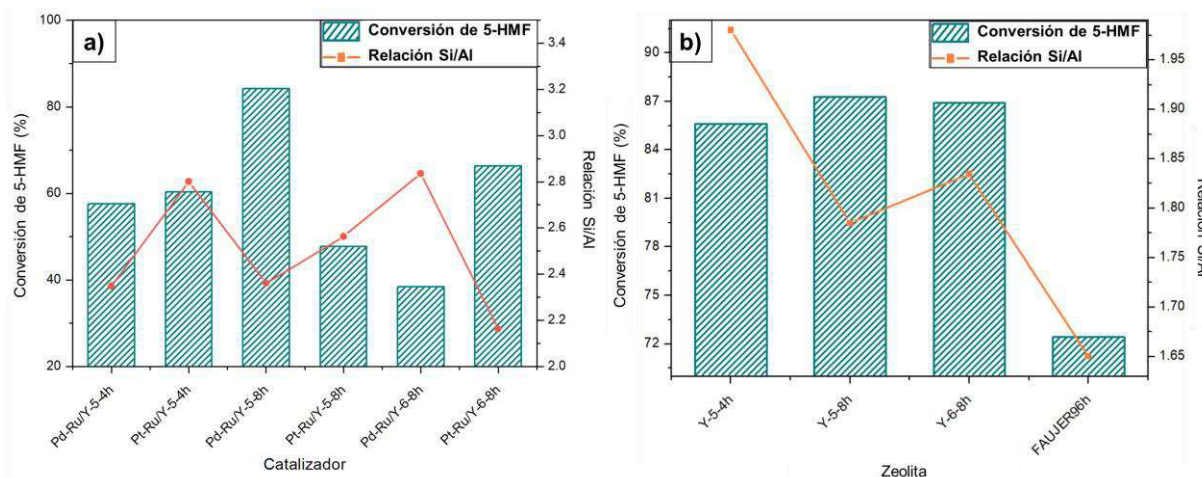


Figura 48. Conversión vs Relación molar Si/Al

De igual manera en las reacciones catalizadas por zeolita sin metales se observa un comportamiento similar, en la **Figura 48 b)** se obtienen las mayores conversiones de 5-HMF con las zeolitas de menor relación Si/Al (Si/Al obtenidas por EDX), para el caso de la zeolita FAUY, con la zeolita FAUJER el comportamiento es opuesto, esto puede deberse a las diferencias estructurales que existen respecto a las zeolitas FAUY, por ejemplo el área superficial de la FAUJER96h fue $195.55 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, y el área superficial de las FAUY estuvo por arriba de los $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, este es un factor importante en reacciones catalíticas heterogéneas, puesto que cuanto mayor sea el área, existe más área de contacto y existe mayor disponibilidad para sitios activos.

En cuanto a selectividades, la selectividad hacia AcMF es mayor cuanto menor es la relación Si/Al y hacia MFA es lo contrario, los mayores valores se alcanzan con la mayor relación Si/Al, como se muestra en la **Figura 49**. Por lo tanto la baja relación Si/Al favorece la selectividad hacia el producto de interés AcMF.

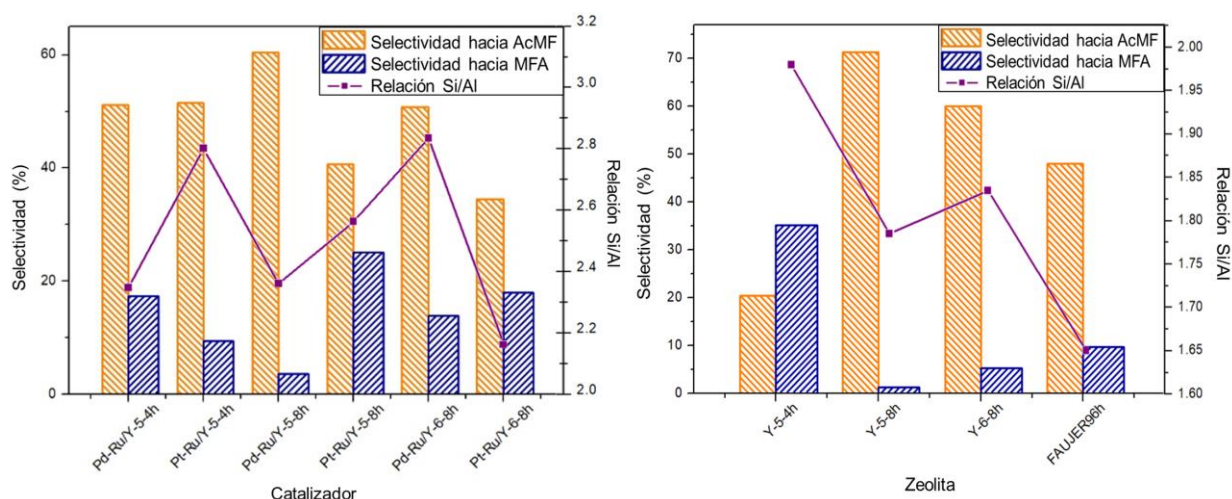


Figura 49. Selectividad vs Relación molar Si/Al

En la **Figura 50** se muestra la conversión de 5-HMF Vs Concentración de metal en los catalizadores bimetálicos tanto de **a)** Pd-Ru como de **b)** Pt-Ru, en el primer caso se tienen concentraciones mucho mayores de Pd en comparación con el Ru, mientras que para los catalizadores de Pt-Ru, la concentración de Ru es la más alta en todos los catalizadores. No existen datos suficientes para determinar el tipo de relación que existe entre la conversión y la concentración de metal, o si existe interacción entre las concentraciones de los dos metales.

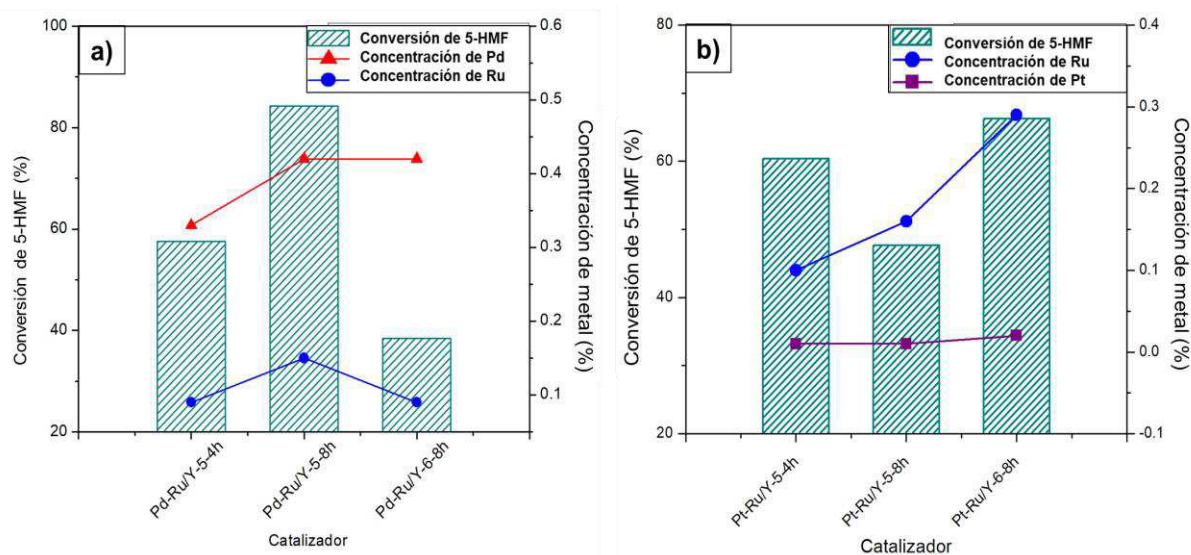


Figura 50. Conversión vs concentración de metal, catalizadores de Pd-Ru y Pt-Ru

En la **Tabla 9** se muestra un resumen de algunas de las características más importantes de la zeolita que tienen gran influencia en el desempeño de la reacción catalítica.

Tabla 9. Resumen de caracterizaciones

Catalizador	Soporte	^a Pd (%)	^a Ru (%)	^a Pt (%)	^b Si/Al (EDX)	^b S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Conversión de 5-HMF (%)
Pd-Ru	Y-5-4h	0.33	0.09	0	1.98	562	57.57
Pd-Ru	Y-5-8h	0.42	0.15	0	1.78	537	84.23
Pd-Ru	Y-6-8h	0.42	0.09	0	1.83	550	38.42
Pt-Ru	Y-5-4h	0	0.1	0.01	1.98	562	60.36
Pt-Ru	Y-5-8h	0	0.16	0.01	1.78	537	47.65
Pt-Ru	Y-6-8h	0	0.29	0.02	1.83	550	66.28

^aCalculado de los catalizadores por ICP-MS

^bCalculado de la zeolita sin metales

En resumen, relaciones Si/Al menores favorecen la actividad catalítica del material, ya que aumenta la cantidad de sitios ácidos, mientras que con relaciones Si/Al más altas derivan en área superficial mayor. El catalizador Pd-Ru/Y-5-8h a pesar de no presentar la mayor área superficial obtuvo los mayores rendimientos, esto puede deberse a la acidez que presenta el material y su sinergia con la actividad del Pd, que es suficientemente alta para contrarrestar la baja área superficial.

5.1.6 Evaluación del modelo cinético y de difusividad

Se realizó una reacción bajo las mismas condiciones empleadas en este estudio con la zeolita Y-5-8h como catalizador, ya que fue el catalizador que mayor conversión de 5-HMF y selectividad hacia AcMF presentó, durante la reacción se tomaron alícuotas a diferentes tiempos para medir la concentración del 5-HMF. De acuerdo con lo presentado en la sección 4.1.6 de la metodología, a partir de la ecuación de la velocidad de reacción (**Ecuación 10**), se obtuvieron las **Ecuaciones 11, 12 y 13**, las cuales corresponden a primer, segundo y tercer orden de reacción ($\alpha=1, 2$ y 3) respectivamente, las cuales fueron resueltas y graficadas para los diferentes valores de tiempo (t).

Se realizó el ajuste lineal de los modelos para obtener los valores de la pendiente de la recta que corresponde a la relación entre cinética de reacción k y el valor β , así como los ajustes R^2 , en la **Tabla 10** se presentan los valores

obtenidos, se puede evidenciar que el mejor ajuste lo obtuvo el modelo cinético de segundo orden.

Tabla 10. Parámetros de los modelos cinéticos

Parámetros de los modelos	Ecuación	Constante cinética k (cm ³ h ⁻¹ g ⁻¹)	Coeficiente de determinación R ²	V _{sol} /W _{cat} (β) (cm ³ /g)
Modelo 1 ^{er} orden (M1)	$C_A = C_{A_0} e^{-\frac{k_1 t}{\beta}} \quad (11)$	26.397	0.9168	210
Modelo 2 ^{do} orden (M2)	$C_A = \frac{1}{\left[\frac{k}{\beta} t + \frac{1}{C_{A_0}} \right]} \quad (12)$	211533	0.9862	
modelo 3 ^{er} orden (M3)	$C_A = \left[\frac{1}{\left(\frac{2k}{\beta} t + \frac{1}{C_{A_0}^2} \right)} \right]^{1/2} \quad (13)$	2.10x10 ⁹	0.974	

Una vez obtenida la constante cinética, se procedió a graficar los datos experimentales y los datos calculados con el modelo cinético de segundo orden de la concentración C_A en el tiempo para determinar su correlación, como se muestra en la **Figura 51**, los valores experimentales y calculados se presentan en la **Tabla 11**.

Tabla 11. Valores de concentración (% molar) en el tiempo

tiempo (h)	C _A experimental (% molar)	C _A (M1) (% molar)	C _A (M2) (% molar)	C _A (M3) (% molar)
0	1.49x10 ⁻³	1.49x10 ⁻³	1.49x10 ⁻³	1.49x10 ⁻³
0.75	5.59x10 ⁻⁴	1.35x10 ⁻³	7x10 ⁻⁴	2.54x10 ⁻⁴
1.5	4.76x10 ⁻⁴	1.23x10 ⁻³	4.58x10 ⁻⁴	1.81x10 ⁻⁴
4.5	3.89x10 ⁻⁴	8.45x10 ⁻⁴	1.92x10 ⁻⁴	1.05x10 ⁻⁴
24	4.05x10 ⁻⁵	7.28x10 ⁻⁵	4.02x10 ⁻⁵	4.56x10 ⁻⁵

Se obtuvo el ajuste de los datos con un valor de R^2 de 0.9415 con el modelo de segundo orden, este fue el mejor ajuste alcanzado con los órdenes de reacción evaluados.

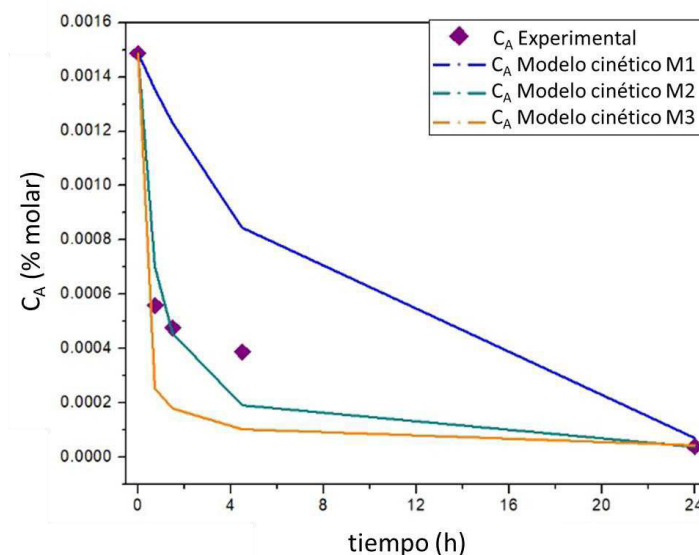


Figura 51. Datos experimentales vs Modelos cinéticos M1, M2 y M3

De acuerdo con las condiciones propuestas en la sección 2.1.10 y 4.1.6, y a partir del balance de transferencia de masa en una partícula esférica de catalizador poroso, suspendido en una solución acuosa perfectamente agitada y en estado transitorio, en la **Figura 52** se muestra un esquema del sistema de estudio.

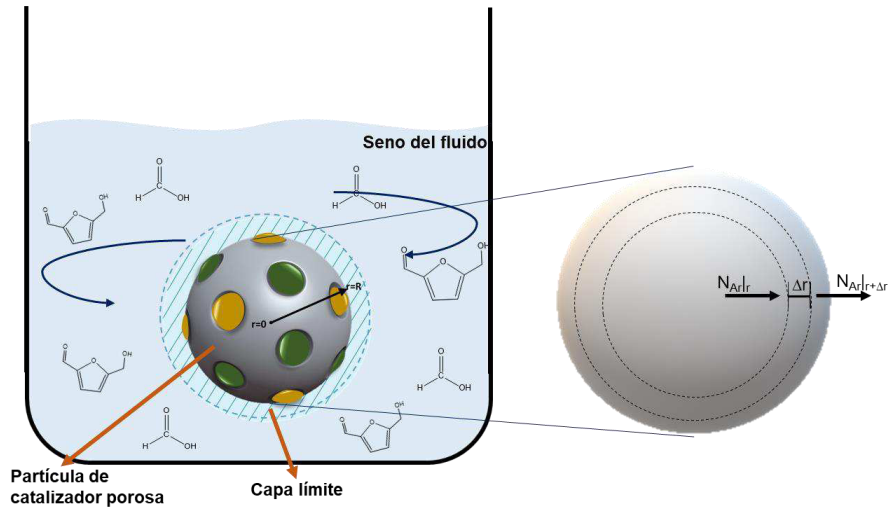


Figura 52. Esquema del fenómeno de transferencia de masa en la reacción

A partir del balance de transferencia de masa se obtuvo la **Ecuación 14**.

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + v_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial C_A}{\partial \phi} \right) \\ = D_{AB} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C_A}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \phi^2} \right) + R_A \end{aligned} \quad (14)$$

Se desprecian los componentes convectivos de la difusión, así como el cambio en la concentración en las coordenadas polar (θ) y acimutal (ϕ), se obtiene la expresión simplificada de la **Ecuación 15**.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} \right) - R_A \quad (15)$$

Teniendo en cuenta que la velocidad de reacción se expresa por la **Ecuación 16**.

$$-R_A = \frac{k}{\beta} C_A \quad (16)$$

Se reemplaza la velocidad de reacción (**Ecuación 16**) en la **Ecuación 15**, donde k es la constante cinética. Se obtuvo la **Ecuación 17** y se definieron las condiciones iniciales y de frontera, que se presentan a continuación en las **Ecuaciones 18, 19 y 20**.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} \right) + \frac{k}{\beta} C_A \quad (17)$$

$$C_A|_{t=0,r} = C_{A_0} \quad (18)$$

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial r} \right|_{r=0,t} = 0 \quad (19)$$

$$C_A|_{r=R,t} = C_{A_0} e^{-mt} \quad (20)$$

Posteriormente la **Ecuación 17** se resolvió utilizando el método de separación de variables, y se obtuvo como solución la **Ecuación 21**.

$$C_A = \left[C \cdot e^{-\lambda^2 t} \right] \cdot \left[B \cdot J_{1/2} \left(\sqrt{\frac{m+\lambda^2}{D_{AB}}} \cdot r \right) + D \cdot J_{-1/2} \left(\sqrt{\frac{m+\lambda^2}{D_{AB}}} \cdot r \right) \right] \quad (21)$$

Donde k , λ y D_{AB} son los parámetros a calcular empleando los datos experimentales de concentración de 5-HMF en el tiempo. Se evaluaron las

condiciones iniciales y de frontera en la **Ecuación 21** y se obtuvo la expresión de la **Ecuación 22**.

$$C_A = C_{A_0} e^{-mt} \left[\frac{J_{1/2} \left(\sqrt{\frac{m + \lambda^2}{D_{AB}}} \cdot r \right)}{J_{1/2} \left(\sqrt{\frac{m + \lambda^2}{D_{AB}}} R \right)} \right] \quad (22)$$

Se graficaron los datos experimentales con los calculados con el modelo de transferencia de masa, se evaluaron diferentes valores para λ^2 , al no observarse cambios significativos en los resultados, por simplicidad se optó por utilizar el valor de cero, el valor de m fue el obtenido en la pendiente para el modelo de orden 1, el radio de la partícula de zeolita Y-5-8h fue aproximadamente de 359.25 nm o 3.59×10^{-5} cm. El modelo es válido para el rango $0 < r < R$, cuando $r=R$ la ecuación es la ecuación cinética de primer orden debido a que en la superficie no hay efectos de difusión interna [82]. Se tomó la difusividad efectiva como 1×10^{-3} cm²/h, que son los órdenes de magnitud típicamente reportados para las zeolitas con poros de dimensiones de 2 nm de diámetro [108], no fue posible estimar un valor específico para la difusividad debido al alcance del modelo y a las consideraciones que se hicieron.

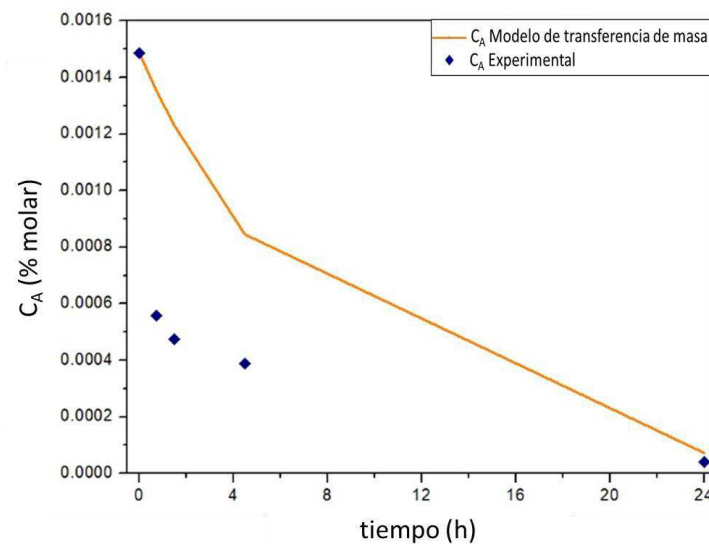


Figura 53. Datos experimentales vs Modelo de transferencia de masa

Dados los valores anteriores, el módulo de Thiele (ϕ) se define en la **Ecuación 23** y se obtuvo un valor de 0.01, que es menor a 0.4 y de acuerdo con la literatura, esto indica que la reacción se encuentra en un régimen cinético sin efectos difusivos [109].

$$\phi = \sqrt{\frac{k}{D_{AB}}} R \quad (23)$$

Estos resultados pueden explicarse porque el modelo de transferencia de masa fue general y no se tuvieron en cuenta parámetros de la partícula de catalizador, como la tortuosidad o la porosidad, ni las interacciones entre el reactivo y la superficie, además que se utilizó una cinética sencilla de primer orden para la descripción del componente cinético de la ecuación de continuidad, y los datos fueron medidos en el tiempo por lo que se asumía que la concentración no varía de manera significativa con el radio.

CAPITULO VI

6.1 Conclusiones

- La síntesis de la zeolita FAUY presentó diversas ventajas frente a la FAUJER en cuanto a tiempo de síntesis y gasto energético, además que los materiales presentaron características más favorables para aplicaciones de catálisis heterogénea.
- Con tiempos de cristalización cortos y la relación Si/Al más baja para la zeolita FAUY, fue posible obtener materiales con 100% de cristalinidad y grandes áreas superficiales alrededor de $560 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.
- Las zeolitas FAUY son estructuras microporosas, sin embargo se evidenció la presencia de mesoporos intercristalinos en el ciclo de histéresis que presentan las isothermas debido a la condensación capilar.
- Variaciones pequeñas en la relación Si/Al afectan las propiedades texturales del material, puede observarse un aumento del área superficial con el aumento de la relación Si/Al.
- A pesar de tener muestras con la misma relación Si/Al en el gel inicial, otros parámetros evaluados durante el proceso de síntesis, provocaron diferencias en la relación final del material.

- Puede notarse una interacción entre los diferentes metales durante el proceso de impregnación. Para el catalizador Pd-Ru, la cantidad de Pd adsorbido sobre la superficie de la zeolita es mayor que la de Ru, pero cuando el catalizador es Pt-Ru, la cantidad de Ru es la mayor.
- Los catalizadores con relación Si/Al más baja fueron los que mayores conversiones de 5-HMF presentaron, debido a que la relación Si/Al de la zeolita está relacionada directamente con la densidad de sitios ácidos.
- La conversión más alta de HMF se logró con el catalizador Pd-Ru/Y-5-8h, el cual presenta las concentraciones más altas de Pd y el área superficial más baja.
- La actividad catalítica puede verse afectada por la diferencia entre las concentraciones nominales y reales de los metales en el catalizador.
- El catalizador más selectivo hacia AcMF fue el Pd-Ru/Y-5-8h, del mismo modo la zeolita cruda Y-5-8h también presentó la más alta selectividad hacia el compuesto de interés.
- El modelo de transferencia de masa que involucra el término de la difusividad se asemejó al modelo cinético de primer orden.

- Se obtuvo un valor de 0.01 para el módulo de Thiele, que al ser < 0.4 indica que la reacción se encuentra en un régimen cinético sin efectos de transferencia de masa.

- El modelo de transferencia de masa empleado no fue suficiente para describir completamente el comportamiento tanto cinético como difusivo de la reacción.

6.2 Recomendaciones

- ❖ Se recomienda realizar estudios sobre el proceso de impregnación del material, tomando en cuenta las variables que más afectan el proceso como el pH, el tiempo y a temperatura de impregnación, para de esta manera controlar la concentración y la distribución de los metales en la superficie del soporte.

- ❖ Se recomienda realizar caracterizaciones de fisisorción a los catalizadores y de acidez a las zeolitas para complementar los resultados y tener un mejor entendimiento sobre la relación de las propiedades catalíticas de los catalizadores con sus características estructurales, fisicoquímicas y morfológicas.

Bibliografía

- [1] D. Kubička, I. Kubičková, J. Čejka, and J. R. Cejka, "Application of Molecular Sieves in Transformations of Biomass and Biomass-Derived Feedstocks," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 55, no. January, pp. 1–78, 2013.
- [2] F. H. Sobrino, C. R. Monroy, and J. L. H. Pérez, "Biofuels and fossil fuels: Life Cycle Analysis (LCA) optimisation through productive resources maximisation," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 6, pp. 2621–2628, 2011.
- [3] J. Roca Jusmet joridiroca and U. Stéphane Salaet Fernández, "Agotamiento de los combustibles fósiles y emisiones de CO₂: Algunos posibles escenarios futuros de emisiones," 2010.
- [4] M. Acheampong, F. C. Ertem, B. Kappler, and P. Neubauer, "In pursuit of Sustainable Development Goal (SDG) number 7: Will biofuels be reliable?," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, no. 7, pp. 0–1, 2016.
- [5] C. Perego and A. Bosetti, "Biomass to fuels: The role of zeolite and mesoporous materials," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 144, pp. 28–39, 2011.
- [6] T. Ennaert *et al.*, "Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 3, pp. 584–611, 2016.
- [7] J. E. White, W. J. Catallo, and B. L. Legendre, "Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 91, no. 1, pp. 1–33, 2011.
- [8] Y. Zhang, J. Zhang, and D. Su, "5-Hydroxymethylfurfural: A key intermediate for efficient biomass conversion," *J. Energy Chem.*, vol. 24, pp. 548–551, 2015.
- [9] R. A. Sheldon, "Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 422, pp. 3–12, 2016.
- [10] C. M. Friend, "Catálisis en superficies," *Investig. Cienc.*, vol. 201, pp. 60–65, 1993.
- [11] O. Terasaki and T. Ohsuna, "What can we observe in zeolite related materials by HRTEM?," *Catal. Today*, vol. 23, no. 3, pp. 201–218, 1995.
- [12] G. Lemoine, "Comparison of Different Types of Zeolites Used As Solid Acid Catalysts in Jatropha-Type Oil for Biodiesel," no. May, pp. 1–183, 2013.
- [13] R. Obregón, "Investigación de la actividad y selectividad de la zeolita natural Clinoptilolita como catalizador para la obtención de compuestos alquilaromáticos," Universidad Autónoma de Nuevo León, 2005.
- [14] J. Weitkamp, "Zeolites and catalysis," *Solid State Ionics*, vol. 131, no. 1, pp. 175–188, 2000.
- [15] S. Mintova, J. Grand, and V. Valtchev, "Nanosized zeolites: Quo Vadis?," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 19, no. 1–2, pp. 183–191, 2016.
- [16] A. Corma, "Catálisis con zeolitas: Desde el laboratorio a su aplicación industrial," *Arbor*, vol. 187, no. Extra_1, pp. 83–102, 2011.

- [17] C. S. Cundy and P. A. Cox, "The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time," *Chem. Rev.*, vol. 103, no. 3, pp. 663–701, 2003.
- [18] F. J. Luna and U. Schuchardt, "Modificação de zeólitas para uso em catálise," *Quim. Nova*, vol. 24, no. 6, pp. 885–892, 2001.
- [19] J. M. Gomez Martin, *Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas*. 2001.
- [20] R. M. Barrer, J. A. Davies, and L. V. C. Rees, "Comparison of the ion exchange properties of zeolites X and Y," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 31, no. 8, pp. 2599–2609, 1969.
- [21] M. Rutkowska, Z. Piwowarska, E. Micek, and L. Chmielarz, "Hierarchical Fe-, Cu- and Co-Beta zeolites obtained by mesotemplate-free method. Part I: Synthesis and catalytic activity in N₂O decomposition," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 209, pp. 54–65, 2015.
- [22] J. Adam, "Catalytic conversion of biomass to produce higher quality liquid bio-fuels," p. 144, 2005.
- [23] Z. Ghasemi and H. Younesi, "Preparation of free-template nanometer-sized Na-A and -X zeolites from rice husk ash," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 3, no. 1, pp. 61–74, 2012.
- [24] M. Zaarour, B. Dong, I. Naydenova, R. Retoux, and S. Mintova, "Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 189, pp. 11–21, 2014.
- [25] Y. Wang, Q. Wu, X. Meng, and F. S. Xiao, "Insights into the Organotemplate-Free Synthesis of Zeolite Catalysts," vol. 3, no. 4, pp. 567–574, 2017.
- [26] "Bioenergy," *International Energy Agency*. [Online]. Available: <https://www.iea.org/topics/renewables/bioenergy/>. [Accessed: 08-Oct-2018].
- [27] S. Wang, G. Dai, H. Yang, and Z. Luo, "Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 62, pp. 33–86, 2017.
- [28] N. Gurdo, "Mejoramiento de la levedura *Saccharomyces cerevisiae* Y138 por ingeniería evolutiva para la producción de bioetanol de segunda generación.pdf," Universidad Nacional de San Martín, 2016.
- [29] A. Iriondo, A. Mendiguren, M. B. Gímez, J. Requies, and J. F. Cambra, "2,5-DMF production through hydrogenation of real and synthetic 5-HMF over transition metal catalysts supported on carriers with different nature," *Catal. Today*, vol. 279, pp. 286–295, 2017.
- [30] L. Hu, L. Lin, and S. Liu, "Chemoselective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into the liquid biofuel 2,5-dimethylfuran," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 24, pp. 9969–9978, 2014.
- [31] S. Shinde and C. Rode, "Selective self-etherification of 5-(hydroxymethyl)furfural over Sn-Mont catalyst," *Catal. Commun.*, vol. 88, pp. 77–80, 2017.
- [32] J. Lewkowski, "Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives," *ARKIVOC*, vol. 2001, no. 1, pp. 17–54, 2001.

- [33] C. Carlini, P. Patrono, A. Maria, and R. Galletti, "Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde to furan-2, 5-dicarboxaldehyde by catalytic systems based on vanadyl phosphate," *Appl. Catal. A General*, vol. 289, pp. 197–204, 2005.
- [34] J. G. de Vries, *Green Syntheses of Heterocycles of Industrial Importance. 5-Hydroxymethylfurfural as a Platform Chemical*, vol. 121. Elsevier Ltd, 2017.
- [35] D. K. Mishra, J. K. Cho, and Y. J. Kim, "Facile production of 2,5-diformylfuran from base-free oxidation of 5-hydroxymethyl furfural over manganese–cobalt spinels supported ruthenium nanoparticles," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 60, pp. 513–519, 2018.
- [36] L. Hu, L. Lin, Z. Wu, S. Zhou, and S. Liu, "Recent advances in catalytic transformation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into the innovative fuels and chemicals," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 74, pp. 230–257, 2017.
- [37] P. Lanzafame, K. Barbera, S. Perathoner, G. Centi, E. Catizzzone, and G. Giordano, "Comparison of H⁺ and NH₄⁺ forms of zeolites as acid catalysts for HMF etherification," *Catal. Today*, vol. 304, pp. 97–102, 2018.
- [38] P. Prieckel, N. A. Endot, P. D. Carà, and J. A. Lopez-Sanchez, "Fast Catalytic Hydrogenation of 2,5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Dimethylfuran with Ruthenium on Carbon Nanotubes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 6, pp. 1991–2002, 2018.
- [39] S. Srivastava, G. C. Jadeja, and J. Parikh, "Influence of supports for selective production of 2,5-dimethylfuran via bimetallic copper-cobalt catalyzed 5-hydroxymethylfurfural hydrogenolysis," *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 38, no. 4, pp. 699–709, 2017.
- [40] E. S. Kang *et al.*, "From Lignocellulosic Biomass to Furans via 5-Acetoxymethylfurfural as an Alternative to 5-Hydroxymethylfurfural," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 7, pp. 1179–1188, 2015.
- [41] S. Shinde, K. Deval, and R. Chikate, "Cascade Synthesis of 5-(Acetoxymethyl) furfural from Carbohydrates over Sn-Mont Catalyst," *Chem. Sel.*, vol. 3, pp. 8770–8778, 2018.
- [42] A. Grau Atenza, "Preparación y caracterización de zeolitas jerarquizadas con estructura MFI Y FAUJASITA: Análisis de diferentes métodos de incorporación de mesoporosidad en las mismas," Universidad de Alicante, 2016.
- [43] N. E. R. Zimmermann and M. Haranczyk, "History and utility of zeolite framework-type discovery from a data-science perspective," *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, no. 6, pp. 3043–3048, 2016.
- [44] S. A. Ibrahim, "Synthesis and Characterization of Zeolites from Sodium Aluminosilicate Solution," 2015.
- [45] D. P. Serrano, G. Vicente, and M. Linares, "Acidic and catalytic properties of hierarchical zeolites and hybrid ordered mesoporous materials assembled from MFI protozeolitic units," vol. 279, pp. 366–380, 2011.
- [46] E. G. Derouane *et al.*, "The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity," *Catal. Rev.*, vol. 55, no. 4, pp.

- 454–515, 2013.
- [47] A. G. Pelmeshnikov, E. A. Paukshtis, M. O. Edisherashvili, and G. . Zhidomirov, "On the Loewenstein rule and mechanism of zeolite dealumination," *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 17, pp. 7051–7055, 1992.
 - [48] C. Baerlocher, L. B. McCusker, and D. H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, 6th ed. Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokio: Elsevier B.V., 2007.
 - [49] International Zeolite Asociation IZA, "Database of Zeolite Structures," *Database of Zeolite Structures*, 2017. [Online]. Available: <http://www.iza-structure.org/databases/>. [Accessed: 09-Oct-2018].
 - [50] T. Wakihara and T. Okubo, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of Zeolites," *Chem. Lett.*, vol. 34, no. 3, pp. 276–281, 2005.
 - [51] L. Gómez-Hortigüela, "Efecto director de estructura de moléculas fluoradas en la síntesis de aluminofosfatos microporosos cristalinos," Universidad autónoma de Madrid, 2006.
 - [52] C. S. Cundy and P. A. Cox, "The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 82, no. 1–2, pp. 1–78, 2005.
 - [53] M. Milina, S. Mitchell, P. Crivelli, D. Cooke, and J. Pérez-Ramírez, "Mesopore quality determines the lifetime of hierarchically structured zeolite catalysts," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. May, 2014.
 - [54] E. Koohsaryan and M. Anbia, "Nanosized and hierarchical zeolites : A short review," *J. Catal.*, vol. 37, no. 4, pp. 447–467, 2016.
 - [55] K. Cho, K. Na, J. Kim, O. Terasaki, and R. Ryoo, "Zeolite Synthesis Using Hierarchical Structure-Directing Surfactants: Retaining Porous Structure of Initial Synthesis Gel and Precursors," *Chem. Mater.*, vol. 24, pp. 2733–2738, 2012.
 - [56] T. Yutthalekha *et al.*, "Hierarchical FAU-type zeolite nanosheets as green and sustainable catalysts for benzylation of toluene," *J. Clean. Prod.*, vol. 142, pp. 1244–1251, 2017.
 - [57] J. Zhao, Y. Yin, Y. Li, W. Chen, and B. Liu, "Synthesis and characterization of mesoporous zeolite Y by using block copolymers as templates," *Chem. Eng. J.*, 2015.
 - [58] J. Zhang, P. Cao, H. Yan, Z. Wu, and T. Dou, "Synthesis of hierarchical zeolite Beta with low organic template content via the steam-assisted conversion method," *Chem. Eng. J.*, vol. 291, pp. 82–93, 2016.
 - [59] S. Alfaro and M. A. Valenzuela, "Cristalización de zeolita beta mediante conversión asistida por vapor: influencia de los parámetros de síntesis," *Quim. Nov.*, vol. 36, no. 7, pp. 984–988, 2013.
 - [60] Merck, "Mexico | Sigma-Aldrich," *Products Safety Data Sheet (MSDS)*, 2018. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/mexico.html>. [Accessed: 20-Nov-2018].
 - [61] K. Zhang and M. L. Ostraat, "Innovations in hierarchical zeolite synthesis," *Catal. Today*, vol. 264, pp. 3–15, 2016.
 - [62] N. Ren, J. Bronić, B. Subotić, Y. M. Song, X. C. Lv, and Y. Tang, "Controllable and SDA-free synthesis of sub-micrometer sized zeolite ZSM-5. Part 2: Influence of sodium ions and ageing of the reaction mixture on

- the chemical composition, crystallinity and particulate properties of the products,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 147, no. 1, pp. 229–241, 2012.
- [63] N. Ren, J. Bronić, B. Subotić, X. C. Lv, Z. J. Yang, and Y. Tang, “Controllable and SDA-free synthesis of sub-micrometer sized zeolite ZSM-5. Part 1: Influence of alkalinity on the structural, particulate and chemical properties of the products,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 139, no. 1–3, pp. 197–206, 2011.
 - [64] Q. Mou, N. Li, and S. Xiang, “Seed-directed synthesis of EMT-type zeolite from an organic-template-free system,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 212, pp. 73–79, 2015.
 - [65] S. Ferdov, “FAU-type zeolite nanosheets from additives-free system,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 242, pp. 59–62, 2017.
 - [66] D. Reinoso, M. Adrover, and M. Pedernera, “Green synthesis of nanocrystalline faujasite zeolite,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 42, no. November 2017, pp. 303–309, 2018.
 - [67] H. Awala *et al.*, “Template-free nanosized faujasite-type zeolites,” *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 4, pp. 447–51, 2015.
 - [68] J. M. Gómez, M. D. Romero, and V. Callejo, “Heterogeneous basic catalysis for upgrading of biofuels,” *Catal. Today*, vol. 218–219, pp. 143–147, 2013.
 - [69] P. Do, J. Mcatee, D. Watson, and R. Lobo, “Elucidation of Diels–Alder reaction network of 2,5-dimethylfuran and ethylene on HY-zeolite catalyst,” *ACS Catal.*, vol. 3, pp. 41–46, 2013.
 - [70] E. Nikolla, Y. Rom An-Leshkov, M. Moliner, and M. E. Davis, “One-Pot Synthesis of 5-(Hydroxymethyl) furfural from Carbohydrates using Tin-Beta Zeolite,” vol. 1, pp. 408–410, 2011.
 - [71] L. Zhang, G. Xi, Z. Chen, D. Jiang, H. Yu, and X. Wang, “Highly selective conversion of glucose into furfural over modified zeolites,” *Chem. Eng. J.*, vol. 307, pp. 868–876, 2017.
 - [72] S. Li, X. Liu, K. Su, and Z. Li, “Nanosheet HMF zeolite synthesis and its usage in fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural,” *Nano Reports*, vol. 3, pp. 82–86, 2015.
 - [73] M. Hernández, “Empleo de cationes fosfonio como agentes directores de estructura (ADEs),” Universitat Politècnica de València, 2014.
 - [74] F. José Solís Pomar, “Síntesis de nanoestructuras en 1D de ZnO para su uso en aplicaciones de energía y ambientales,” Universidad Autónoma de Nuevo León, 2012.
 - [75] J. M. Esparza Schulz *et al.*, *Caracterización de catalizadores*, Primera. Ciudad de México: Academia de Catálisis de México, 2014.
 - [76] R. Rojas, “Hidroxisales de Ni y Zn: Propiedades de intercambio y productos de descomposición,” Universidad de Córdoba, 2005.
 - [77] D. A. Skoog and S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*.
 - [78] J. Kosler, “Present Trends and the Future of Zircon in Geochronology: Laser Ablation ICPMS,” *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 53, no. 1, pp. 243–275, 2003.
 - [79] H.-J. Hübschmann, *Handbook of GC/MS: Fundamentals and Applications*, Second. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.

- [80] CHROMacademy, "GC-MS Analysis fundamentals of using gas chromatography with mass spectrometric detectors," *Schematic Diagram of a typical GC-MS system*, 2018. [Online]. Available: https://www.chromacademy.com/resolver-november2010_understanding_gcms_part_1.html. [Accessed: 23-Oct-2018].
- [81] H. Knözinger, K. Kochloefl, O. Deutschmann, and T. Turek, "Heterogeneous catalysis and solid catalysts," *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, vol. 1, pp. 2–110, 2009.
- [82] B. R. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Fenómenos de transporte*, Segunda., vol. 61. Wisconsin: Limusa Wiley, 2013.
- [83] P. Sharma, M. H. Han, and C. H. Cho, "Synthesis of zeolite nanomolecular sieves of different si/al ratios," *J. Nanomater.*, vol. 2015, pp. 1–9, 2015.
- [84] M. Khatamian, A. Yavari, A. Akbarzadeh, and E. Alizadeh, "Synthesis and characterization of MFI-type borosilicate zeolites and evaluation of their efficiency as drug delivery systems," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 78, pp. 1212–1221, 2017.
- [85] Y. Zheng, "Evaluation of a New Method to Estimate the Micropore Volume and External Surface Area of Single-walled Carbon Nanotubes," The university of Tennessee, Knoxville, 2008.
- [86] H. Fabio Pérez-Bustos *et al.*, "Synthesis and characterization of bimetallic catalysts Pd-Ru and Pt-Ru supported on γ -alumina and zeolite FAU for the catalytic transformation of HMF," *Fuel*, vol. 239, no. September 2019, pp. 191–201, 2018.
- [87] C. J. Ottley, D. G. Pearson, and G. J. Irvine, "A Routine method for the dissolution of geological samples for the analysis of REE and trace elements via ICP-MS," vol. 1. Durham, p. 11, 2018.
- [88] E. Nikolla, Y. Román-Leshkov, M. Moliner, and M. E. Davis, "'One-pot' synthesis of 5-(hydroxymethyl)furfural from carbohydrates using tin-beta zeolite," *ACS Catal.*, vol. 1, no. 4, pp. 408–410, 2011.
- [89] T. F. Chaves, H. O. Pastore, and D. Cardoso, "A simple synthesis procedure to prepare nanosized faujasite crystals," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 161, pp. 67–75, 2012.
- [90] M. Anbia, E. Koohsaryan, and A. Borhani, "Novel hydrothermal synthesis of hierarchically-structured zeolite LTA microspheres," *Mater. Chem. Phys.*, 2017.
- [91] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, and P. K. Dutta, *Handbook of zeolite science and technology*, 1st editio. Boca Raton: CRC Press, 2003.
- [92] K. Byrappa and B. V. Suresh Kumar, "Characterization of Zeolites by Infrared Spectroscopy," *Asian J. Chem.*, vol. 19, no. 6, pp. 4933–4935, 2007.
- [93] W. Mozgawa, M. Król, and K. Barczyk, "FT-IR studies of zeolites from different structural groups," *Chemik*, vol. 65, no. 7, pp. 667–674, 2011.
- [94] M. Król, W. Mozgawa, W. Jastrzebski, and K. Barczyk, "Application of IR spectra in the studies of zeolites from D4R and D6R structural groups," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 156, pp. 181–188, 2012.
- [95] G. Li, "FT-IR studies of zeolite materials: characterization and

- environmental applications,” University of Iowa, 2005.
- [96] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, “Surface area and pore texture of catalysts,” *Catal. Today*, vol. 41, no. 1–3, pp. 207–219, 1998.
 - [97] S. Storck, H. Bretinger, and W. F. Maier, “Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 174, no. 1–2, pp. 137–146, 1998.
 - [98] A. Galarneau, F. Villemot, J. Rodriguez, F. Fajula, and B. Coasne, “Validity of the t - plot Method to Assess Microporosity in Hierarchical Micro / Mesoporous Materials,” *Langmuir*, vol. 30, pp. 13266–13274, 2014.
 - [99] N. s. Ahmedzeki, S. Yilmaz, and B. A. Al-Tabbakh, “Synthesis and characterization of the nanocrystalline zeolite Y,” *Al-Khwarizmi Eng. J.*, vol. 12, no. 1, pp. 79–89, 2016.
 - [100] S. Ferdov, K. Tsuchiya, N. Tsunoji, and T. Sano, “Comparative study between high-silica faujasites (FAU) from organic-free system and the commercial zeolite Y,” *Microporous Mesoporous Mater.*, 2018.
 - [101] V. P. Valtchev and K. N. Bozhilov, “Transmission Electron Microscopy Study of the Formation of FAU-Type Zeolite at Room Temperature,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 40, pp. 15587–15598, 2004.
 - [102] M. Severance, Y. Zheng, E. Heck, and P. K. Dutta, “Influence of crystallite size on cation conductivity in faujasitic zeolites,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, no. 50, pp. 13704–13711, 2013.
 - [103] G. González, W. Stracke, R. Reichelt, C. S. González, and L. García, “New zeolite topologies based on intergrowths of FAU / EMT systems,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 101, pp. 30–42, 2007.
 - [104] E. del Río *et al.*, “Speciation-controlled incipient wetness impregnation : A rational synthetic approach to prepare sub-nanosized and highly active ceria – zirconia supported gold catalysts,” *J. Catal.*, vol. 318, pp. 119–127, 2014.
 - [105] G. Jacobs, F. Ghadiali, A. Pisanu, A. Borgna, W. E. Alvarez, and D. E. Resasco, “Characterization of the morphology of Pt clusters incorporated in a KL zeolite by vapor phase and incipient wetness impregnation . Influence of Pt particle morphology on aromatization activity and deactivation,” vol. 188, pp. 79–98, 1999.
 - [106] National Institute of Standards and Technology, “Mass Spectra,” in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, P. J. Linstrom and W. G. Mallard, Eds. Gaithersburg MD, 20899: NIST Mass Spec Data Center, S.E. Stein, director, 2018.
 - [107] A. Simon-Masseron, J. P. Marques, J. M. Lopes, F. R. Ribeiro, I. Gener, and M. Guisnet, “Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity and activity of HBEA zeolites,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 316, no. 1, pp. 75–82, 2007.
 - [108] E. E. Gonzo, *Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea*, Primera. Salta, Argentina: Editorial Universidad Nacional de Salta, 2011.
 - [109] O. Levenspiel, *Ingeniería de las reacciones químicas*, Tercera., vol. 21, no. 5. Oregon: Limusa Wiley, 2009.

ANEXOS

ANEXO A: Análisis t-plot

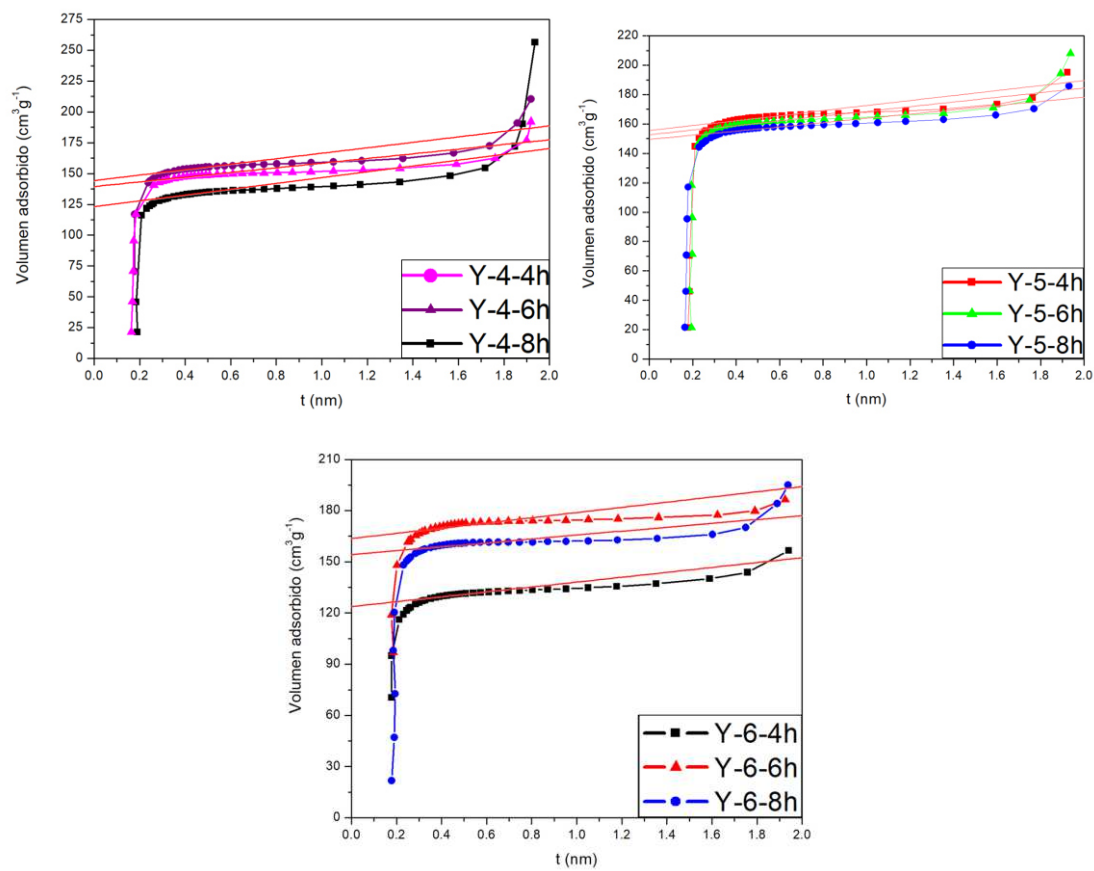


Figura 54. t-plot de las zeolitas FAUY sintetizadas

Tabla 12. Ecuación de la recta

Zeolita	Ecuación de la recta
Y-4-4h	$Y=23.512x+123.27$ $R^2=0.965$
Y-4-6h	$Y=22.111x+144.36$ $R^2=0.9484$
Y-4-8h	$Y=18.942x+139.48$ $R^2=0.9313$
Y-5-4h	$Y=17.016x+155.78$ $R^2=0.9135$
Y-5-6h	$Y=15.92x+152.91$ $R^2=0.8977$
Y-5-8h	$Y=14.395x+149.69$ $R^2=0.8944$
Y-6-4h	$Y=19.346x+121.78$ $R^2=0.9483$
Y-6-6h	$Y=11.621x+154.76$ $R^2=0.8153$
Y-6-8h	$Y=15.482x+164.33$ $R^2=0.8617$

ANEXO B: Resultados CG-MS

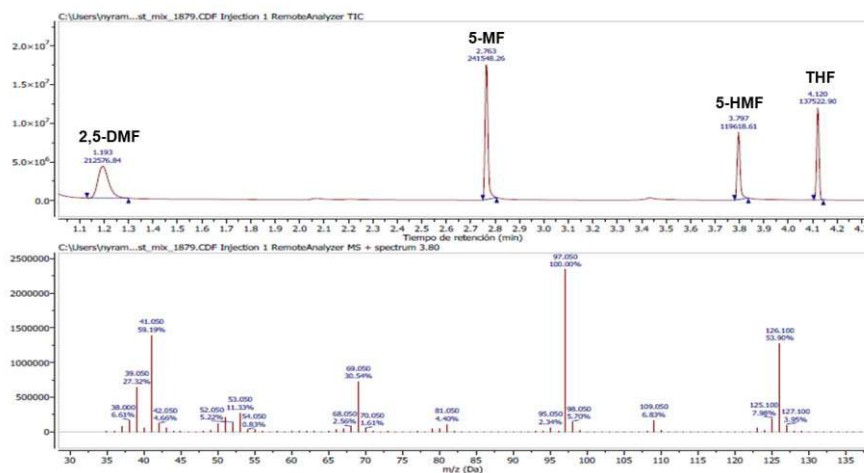


Figura 55. Cromatograma y espectro de masas de los estándares analizados (2,5-DMF, 5-MF, 5-HMF y THF)

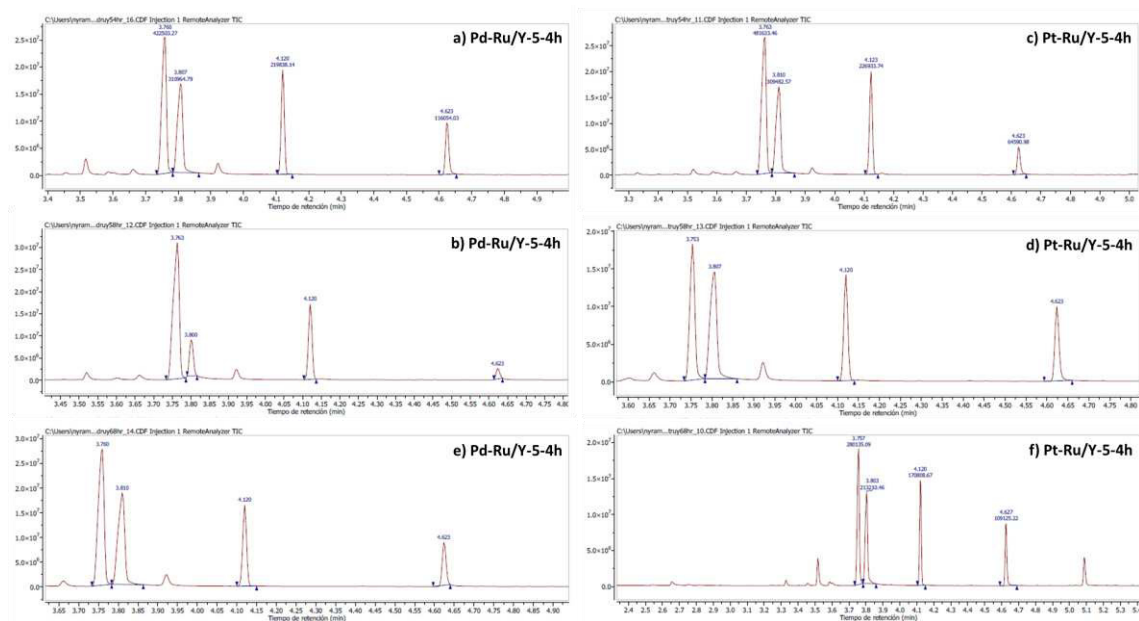


Figura 56. Cromatogramas de los productos de reacción con los diferentes catalizadores

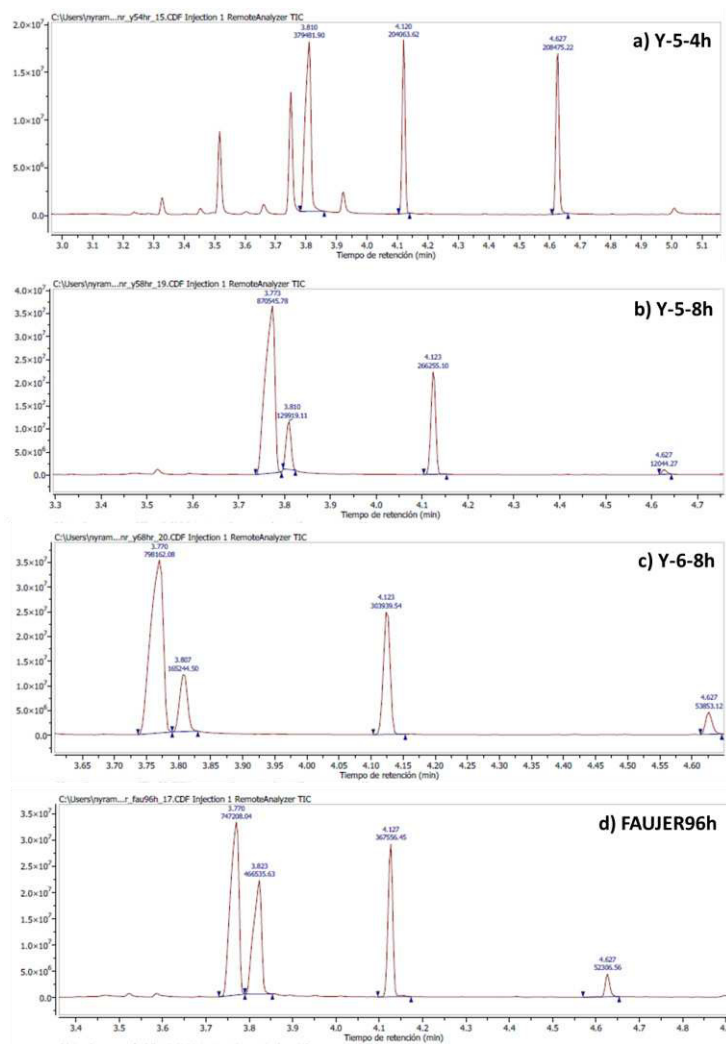


Figura 57. Cromatogramas de los productos de reacción catalizados por zeolitas